

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EP04/52214

REC'D 04 OCT 2004

WIPO PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 48 478.7

**Anmeldetag:** 14. Oktober 2003

**Anmelder/Inhaber:** tesa AG, 20253 Hamburg/DE

**Bezeichnung:** Flammwidrige halogenfreie Wickelfolie

**IPC:** C 09 J, C 08 L, C 08 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. Juni 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

  
Dzierzon

5

## Beschreibung

### Flammwidrige halogenfreie Wickelfolie

10

Die vorliegende Erfindung betrifft eine halogenfreie phosphorfreie flammwidrige Wickelfolie aus Metallhydroxid, Ruß und Polyolefin, insbesondere Polypropylencopolymer, die optional mit einer haftklebrigen Beschichtung versehen ist, die zum Beispiel zum Umwickeln von Lüftungsleitungen in Klimaanlage, Drähten oder Kabeln eingesetzt wird und die insbesondere für Kabelbäume in Fahrzeugen oder Feldspulen für Bildröhren geeignet ist. Die Wickelfolie dient dabei zum Bündeln, Isolieren, Markieren, Abdichten oder Schützen. Des Weiteren umfasst die Erfindung Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Folie.

20

Kabelwickelbänder und Isolierbänder bestehen üblicherweise aus weichgemachter PVC-Folie mit einer einseitigen Haftkleberbeschichtung. Es besteht verstärkt der Wunsch, Nachteile dieser Produkte zu beseitigen. Entsprechende Nachteile beinhalten Ausdampfung von Weichmacher und hoher Halogengehalt.

25

Die Weichmacher konventioneller Isolierbänder und Kabelwickelbänder dampfen allmählich aus, was zu einer Gesundheitsbelastung führt, insbesondere ist das üblicherweise verwendete DOP bedenklich. Weiterhin schlagen sich die Dämpfe in Kraftfahrzeugen an den Scheiben nieder, was die Sicht (und damit erheblich die Fahrsicherheit) verschlechtert und vom Fachmann als Fogging (DIN 75201) bezeichnet wird. Bei noch stärkerer Verdampfung durch höhere Temperaturen, zum Beispiel im Motorinnenraum von Fahrzeugen oder bei Isolierbändern in elektrischen Geräten, versprödet die Wickelfolie durch den entstehenden Weichmacherverlust.

30

35

Weichmacher verschlechtern das Brandverhalten des reinen PVCs, was durch Zugabe von Antimonverbindungen, die toxisch sehr bedenklich sind, oder durch Verwendung chlor- oder phosphorhaltiger Weichmacher teilweise kompensiert wird.

- 5 Vor dem Hintergrund der Diskussion um Verbrennung von Kunststoffabfällen, zum Beispiel Shredderabfall aus dem Fahrzeugrecycling, besteht der Trend zur Reduktion des Halogengehaltes und damit der Dioxinentstehung. Daher werden bei den Kabelisolierungen die Wandstärken und bei den zum Umwickeln verwendeten Bändern die Dicken der PVC-Folie reduziert. Die übliche Dicke der PVC-Folien für Wickelbänder beträgt 85 bis  
10 200 µm. Unterhalb von 85 µm treten erhebliche Probleme im Kalandersprozess auf, so dass solche Produkte mit vermindertem PVC-Gehalt kaum verfügbar sind.

Die üblichen Wickelbänder enthalten Stabilisatoren auf Basis giftiger Schwermetalle, zumeist Blei, seltener Cadmium oder Barium.

15

Stand der Entwicklung zum Bandagieren von Leitungssätzen sind Wickelfolien mit und ohne Klebstoffbeschichtung, die aus einem PVC-Trägermaterial bestehen, das durch Einarbeitung von erheblichen Mengen (30 bis 40 Gew.-%) an Weichmacher flexibel eingestellt ist. Das Trägermaterial ist zumeist einseitig mit einer Selbstklebmasse auf Basis  
20 von SBR-Kautschuk beschichtet. Erhebliche Mängel dieser PVC-Wickelklebebänder sind ihre geringe Alterungsstabilität, das Auswandern und Verdunsten von Weichmacher, ihr hoher Halogengehalt sowie eine hohe Rauchgasdichte im Brandfall. In JP 10 001 583 A1, JP 05 250 947 A1, JP 2000 198 895 A1 und JP 2000 200 515 A1 werden typische Weich-PVC-Klebebänder beschrieben. Um eine höhere Flammfestigkeit der Weich-PVC-Materialien zu erreichen, wird üblicherweise, wie zum Beispiel in JP 10 001 583 A1  
25 beschrieben, die stark toxische Verbindung Antimonoxid verwendet.

- Es gibt Bemühungen, statt Weich-PVC-Folie Gewebe oder Vliese zu verwenden, die daraus resultierenden Produkte werden aber in der Praxis nur wenig eingesetzt, da sie  
30 relativ teuer sind und sich in der Handhabung (zum Beispiel Handeinreißbarkeit, elastisches Rückstellvermögen) und unter Nutzungsbedingungen (zum Beispiel Beständigkeit gegen Betriebsflüssigkeiten, elektrische Eigenschaften) stark von den gewohnten Produkten unterscheiden, wobei im folgenden ausgeführt der Dicke eine besondere Bedeutung zukommt. Derartig dicke Vliese machen die Kabelbäume noch dicker und unflexibler  
35 als klassische PVC-Tapes, auch wenn dies sich positiv auf die Schalldämmung auswirkt,

- was nur in einigen Bereichen von Kabelbäumen von Vorteil ist. Vliese sind aber wenig dehnbar und weisen praktisch kein Rückstellvermögen auf. Dies ist von Bedeutung, da dünne Äste von Kabelbäumen so stramm gewickelt sein müssen, dass sie beim Einbau nicht schlaff herunterhängen und sich leicht vor den Anclipsen und Anbau der Stecker positionieren lassen. Ein weiterer Nachteil von Textilklebebandern ist die geringe Durchschlagsspannung von ca. 1 kV, weil nur die Klebstoffschicht isoliert. Folienbänder hingegen liegen über 5 kV, sie sind gut spannungsbeständig. Als Beispiele für textile Wickelbänder seien die nachfolgenden Patentschriften genannt.
- 10 In DE 200 22 272 U1, EP 1 123 958 A1 und WO 99/61541 A1 sind Wickelklebebander aus einem gewebe- oder vliesartigem Trägermaterial beschrieben. Diese Materialien zeichnen sich durch eine sehr hohe Reißfestigkeit aus. Daraus resultiert jedoch der Nachteil, dass diese Klebebander bei der Verarbeitung nicht ohne Zuhilfenahme von Scheren oder Messern von Hand abgerissen werden können.
- 15 Die Dehnbarkeit und Flexibilität sind zwei der Hauptanforderungen an die Wickelklebebander, um faltenfreie und biegsame Kabelbäume herstellen zu können. Des weiteren erfüllen diese Materialien nicht die einschlägigen Brandschutznormen wie FMVSS 302. Verbesserte Brandeigenschaften können nur unter Verwendung von halogenhaltigen
- 20 Flammenschutzmitteln oder Polymeren wie in US 4,992,331 A1 beschrieben realisiert werden.
- Wickelfolien und Kabelisolierungen aus thermoplastischem Polyester werden versuchsweise zur Herstellung von Kabelbäumen verwendet. Diese weisen erhebliche Mängel bezüglich ihrer Flammbeständigkeit, Flexibilität, Verarbeitbarkeit, Alterungsbeständigkeit oder Kompatibilität zu den Kabelmaterialien auf. Der schwerwiegendste Nachteil von Polyester ist jedoch die erhebliche Hydrolyseempfindlichkeit, so dass ein Einsatz aus Sicherheitsgründen in Automobilen nicht in Frage kommt.
- 25
- 30 In DE 100 02 180 A1, JP 10 149 725 A1, JP 09 208 906 A1 und JP 05 017 727 A1 wird der Einsatz von halogenfreien thermoplastischen Polyester-Trägerfolien beschrieben. In JP 07 150 126 A1 wird eine flammwidrige Wickelfolie aus einer Polyester-Trägerfolie beschrieben, welche ein bromiertes Flammenschutzmittel enthält.

In der Patentliteratur werden auch Wickelbänder aus Polyolefinen beschrieben. Diese sind jedoch leicht entflammbar oder enthalten halogenhaltige Flammschutzmittel. Darüber hinaus weisen die aus Ethylencopolymeren hergestellten Materialien einen zu geringen Erweichungspunkt auf (sie schmelzen in der Regel schon bei dem Versuch, eine Wärmealterungsbeständigkeit zu prüfen), und im Fall der Verwendung von üblichen Polypropylenpolymeren ist das Material zu unflexibel. Metallhydroxide zwar werden zum Teil verwendet, die Einsatzmengen von 40 bis 100 phr sind aber für ausreichenden Flammschutz zu gering.

10 In der WO 00/71634 A1 wird ein Wickelklebeband beschrieben, dessen Folie aus einem Ethylen-Copolymer als Basismaterial besteht. Die Trägerfolie enthält das halogenhaltige Flammschutzmittel Decabromdiphenyloxid. Die Folie erweicht unterhalb einer Temperatur von 95 °C, die normale Nutzungstemperatur liegt aber oft oberhalb von 100 °C oder kurzzeitig sogar über 130 °C, was bei der Verwendung im Motorinnenraum keine Seltenheit ist.

20 In der WO 97/05206 A1 wird ein halogenfreies Wickelklebeband beschrieben, dessen Trägerfolie aus einem Polymerblend aus Polyethylen niederer Dichte und einem Ethylen/Vinylacetat- oder Ethylen/Acrylat-Copolymer besteht. Als Flammschutzmittel werden 40 bis 90 phr Aluminiumhydroxid oder Ammoniumpolyphosphat verwendet. Ein erheblicher Nachteil der Trägerfolie ist wiederum die geringe Erweichungstemperatur. Um dem entgegen zu wirken, wird die Verwendung von Silan-Vernetzung beschrieben. Diese Vernetzungsmethode führt aber nur zu sehr ungleichmäßig vernetztem Material, so dass sich in der Praxis kein stabiler Produktionsprozess beziehungsweise gleichmäßige Qualität des Produktes realisieren lässt.

25 Analoge Probleme der mangelnden Wärmeformbeständigkeit treten bei den in WO 99/35202 A1 und US 5,498,476 A1 beschriebenen Elektroklebebändern auf. Als Trägerfolienmaterial wird ein Blend aus EPDM und EVA in Kombination mit Ethylendiaminphosphat als Flammschutzmittel beschrieben. Dieses weist wie auch Ammoniumpolyphosphat eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit auf. In Kombination mit EVA tritt zudem eine Versprödung bei Alterung auf. Die Anwendung auf üblichen Kabeln aus Polyolefin und Aluminium- oder Magnesiumhydroxid führt zu schlechter Verträglichkeit. Darüber hinaus ist das Brandverhalten solcher Kabelbäume schlecht, da diese Metallhydroxide mit Phosphorverbindungen wie unten ausgeführt antagonistisch wirken. Die beschriebene

nen Isolierbänder sind für Kabelbaumwickelbänder zu dick und zu steif. Die genannten Patenschriften arbeiten ohne Metallhydroxide, wobei ein Zusatz von bis zu 10 phr als möglich genannt wurde.

- 5 Versuche, das Dilemma aus zu niedriger Erweichungstemperatur, Flexibilität, Flammwidrigkeit und Halogenfreiheit zu lösen, beschreiben nachfolgende Patente.

Die EP 0 953 599 A1 beansprucht eine Polymermischung aus LLDPE und EVA für Anwendungen als Kabelisolierungen und als Folienmaterial. Als Flammschutzmittel wird  
 10 eine Kombination aus Magnesiumhydroxid mit spezieller Oberfläche und rotem Phosphor beschrieben, die Erweichung bei relativ niedriger Temperatur wird jedoch in Kauf genommen. Die Menge an Magnesiumhydroxid liegt bei 63 phr.

Eine sehr ähnliche Kombination wird in EP 1 097 976 A1 beschrieben. Hier wird allerdings zur Verbesserung der Wärmeformbeständigkeit anstatt dem LLDPE ein PP-Polymer verwendet, welches eine höhere Erweichungstemperatur hat. Nachteil ist jedoch die daraus resultierende geringe Flexibilität. Für die Abmischung mit EVA oder EEA wird behauptet, dass die Folie eine hinreichende Flexibilität aufweist. Dem Fachmann ist jedoch aus der Literatur bekannt, dass diese Polymere zur Verbesserung des Flamm-  
 15 schutzes mit Polypropylen abgemischt werden. Die beschriebenen Produkte weisen eine Foliendicke von 0,2 mm auf, allein diese Dicke schließt bei gefüllten Polyolefinfolien eine Flexibilität aus, da diese in der 3. Potenz von der Dicke abhängt. Das beschriebene Verfahren der Extrusion ist bei den extrem niedrigen Schmelzindices der verwendeten Poly-  
 20 olefine, wie dem Fachmann bekannt, auf einer Produktionsanlage kaum durchführbar, erst recht nicht für eine praxisgerechte dünne Folie. Der extrem niedrige Schmelzindex begrenzt den Einsatz auf 50 bis 100 phr Magnesiumhydroxid.

Beide Lösungsansätze bauen auf die bekannte synergistische Flammschutzwirkung des roten Phosphors mit Magnesiumhydroxid. Die Verwendung von elementarem Phosphor  
 30 birgt jedoch erhebliche Nachteile und Gefahren. Bei der Verarbeitung wird übelriechendes und hochgiftiges Phosphin freigesetzt. Ein weiterer Nachteil ergibt sich aus dem Entstehen von sehr dichtem weißen Rauch im Brandfall. Darüber hinaus sind nur braune bis schwarze Produkte herstellbar, Wickelfolien werden zwecks Farbkennzeichnung jedoch in einem breiten Farbsortiment verwendet.

Die JP 2001 049 208 A1 beschreibt eine öl- und wärmebeständige Folie für ein Klebeband, bei welcher beide Schichten aus einer Mischung von EVA oder EEA, Peroxidvernetzer, Silanvernetzer, Katalysator für die Silanolkondensation und Flammenschutzmittel zusammengesetzt sind und eine der Schichten zusätzlich Polypropylen enthält. Diese Folie löst weder das Problem der schlechten Flexibilität einer gefüllten Polypropylenfolie, noch das der hohen Anforderungen an die Alterungsbeständigkeit. Die Menge an Magnesiumhydroxid beträgt 100 phr, Polypropylen ist nicht enthalten.

Die WO 03/070848 A1 beschreibt eine Folie aus reaktiven Polypropylen und 40 phr Magnesiumhydroxid. Diese Zusatzmenge reicht zu einer wesentlichen Verbesserung des Brandverhaltens nicht aus.

Die DE 203 06 801 U beschreibt ein Wickelband aus Polyurethan, eine solches Produkt ist für die üblichen oben beschriebenen Anwendungen viel zu teuer. Es gibt keine Hinweise auf die Verwendung von Alterungsschutzmitteln oder Magnesiumhydroxid.

Die genannten Patentschriften zum Stand der Technik führen trotz der genannten Nachteile, insbesondere mangelnder Flammwidrigkeit und/oder Wärmebeständigkeit keine Folien auf, die auch noch die weiteren Anforderungen wie Handeinreißbarkeit, Kompatibilität mit Polyolefinkabelisolierung oder hinreichender Abrollkraft lösen. Darüber hinaus bleiben die Verarbeitbarkeit in Folienherstellprozessen, hoher Fogging-Wert und die Durchschlagsspannungsfestigkeit fraglich.

Die Aufgabe bleibt daher das Auffinden einer Lösung für eine Wickelfolie, welche die Vorteile der Flammwidrigkeit und Wärmebeständigkeit, Abriebfestigkeit, Spannungsbeständigkeit und den mechanischen Eigenschaften (wie Elastizität, Flexibilität, Handeinreißbarkeit) von PVC-Wickelbändern mit der Halogenfreiheit von textilen Wickelbändern verbindet und darüber hinaus eine überlegene Wärmealterungsbeständigkeit aufweist, wobei eine großtechnische Produzierbarkeit der Folie durch Phosphorfreiheit in der Folie sichergestellt sein soll und eine hohe Durchschlagsspannungsfestigkeit und ein hoher Fogging-Wert bei einigen Anwendungen notwendig ist.

Aufgabe der Erfindung ist es weiterhin, halogenfreie flammwidrige Wickelfolien zur Verfügung zu stellen, welche ein besonders sicheres und schnelles Umwickeln, insbesondere von Drähten und Kabeln, zum Markieren, Schützen, Isolieren, Abdichten oder Bün-

deln ermöglichen, wobei die Nachteile des Standes der Technik nicht oder zumindest nicht in dem Umfang auftreten.

Im Zuge der immer komplizierter werdenden Elektronik und der steigenden Zahl von elektrischen Verbrauchern in den Automobilen werden auch die Leitungssätze immer komplexer. Bei steigenden Querschnitten der Kabelbäume wird die induktive Erhitzung immer größer während die Wärmeableitung abnimmt. Dadurch steigen die Anforderungen an die Wärmebeständigkeit der verwendeten Materialien. Die standardmäßig verwendeten PVC-Materialien für die Wickelklebebänder stoßen hier an ihre Grenzen. Es besteht daher auch die Aufgabe, Polypropylen-copolymere mit Additivkombinationen zu finden, welche die Wärmebeständigkeit von PVC nicht nur erreichen sondern sogar übertreffen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Wickelfolie, wie sie im Hauptanspruch niedergelegt ist. Gegenstand der Unteransprüche sind vorteilhafte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Wickelfolie sowie die Verwendung der Wickelfolie in einem rußgefüllten, alterungsbeständigen und weichen Klebeband, weitere Anwendungen derselben sowie Verfahren zur Herstellung der Wickelfolie.

Die im Folgenden gemachten Angaben in phr bedeuten Gewichtsteile der betreffenden Komponente bezogen auf 100 Gewichtsteile aller Polymerkomponenten der Folie. Bei einer Wickelfolie mit Beschichtung (zum Beispiel mit Klebstoff) werden nur die Gewichtsteile aller Polymerkomponenten der polyolefin-haltigen Schicht berücksichtigt.

Demgemäß betrifft die Erfindung eine halogenfreie phosphorfreie flammwidrige Wickelfolie aus Polyolefin, enthaltend Ruß und Metallhydroxid, wobei die Wickelfolie eine Brandgeschwindigkeit (Brennrate) nach FMVSS 302 bei waagerechter Probe unter 200 mm/min, vorzugsweise unter 100 mm/min aufweist und insbesondere unter den in der FMVSS 302 genannten Prüfbedingungen selbstverlöschend ist.

Die Dicke der erfindungsgemäßen Folie liegt im Bereich von 30 bis 180 µm, bevorzugt 50 bis 150 µm, insbesondere 55 bis 100 µm. Die Oberfläche kann strukturiert oder glatt sein. Vorzugsweise ist die Oberfläche leicht matt eingestellt. Dies kann durch Verwendung eines Füllstoffs mit einer hinreichend hohen Teilchengröße oder durch eine Walze (zum



Beispiel Prägewalze am Kalandar oder mattierte Chill Roll oder Prägewalze bei der Extrusion) erreicht werden.

5 In bevorzugter Ausführung ist die Folie ein- oder beidseitig mit einer haftklebrigen Schicht ausgerüstet, um die Anwendung einfach zu gestalten, so dass eine Fixierung der Wickelfolie am Ende des Wickelvorgangs entfällt.

10 Die erfindungsgemäße Wickelfolie ist im wesentlichen frei von flüchtigen Weichmachern wie zum Beispiel DOP oder TOTM und hat daher ein ausgezeichnetes Brandverhalten und geringe Emission (Weichmacherausdampfung, Fogging).

15 Für den Fachmann überraschend und nicht vorhersehbar ist eine solche Wickelfolie aus Polyolefin, Ruß und Metallhydroxid herstellbar. Erstaunlicherweise ist auch die thermische Alterungsbeständigkeit im Vergleich zu PVC als Hochleistungswerkstoff nicht schlechter, sondern vergleichbar oder sogar besser.

20 Die erfindungsgemäße Wickelfolie weist in Längsrichtung eine Kraft bei 1 %-Dehnung von 0,6 bis 5 N/cm auf, vorzugsweise von 1 bis 4 N/cm, und bei 100 %-Dehnung eine Kraft von 2 bis 20 N/cm, vorzugsweise von 3 bis 10 N/cm.

Insbesondere ist die Kraft bei 1 %-Dehnung größer gleich 1 N/cm und die Kraft bei 100 %-Dehnung kleiner oder gleich 15 N/cm.

25 Die 1 %-Kraft ist ein Maß für die Steifigkeit der Folie, und die 100 %-Kraft ist ein Maß für die Anschmiegsamkeit beim Wickeln bei starker Deformation durch hohe Wickelspannung. Die 100 %-Kraft darf aber auch nicht zu niedrig liegen, weil sonst die Reißfestigkeit zu gering ist.

30 Zur Erreichung dieser Kraftwerte enthält die Wickelfolie vorzugsweise mindestens ein Polyolefin, insbesondere ein Polypropylen mit einem Biegemodul von weniger als 900 MPa, bevorzugt 500 MPa oder weniger und insbesondere von 80 MPa oder weniger.

Weiter vorzugsweise ist das Polyolefin ein Polypropylencopolymer, das aus einem Verfahren ist, in dem ein PP-Homopolymer oder PP-Randomcopolymer weiter mit Ethylen und Propylen umgesetzt wird.

Der bevorzugte Schmelzindex liegt für die Kalanderverarbeitung unter 5 g/10 min, vorzugsweise unter 1 g/10 min und insbesondere unter 0,7 g/10 min. Für die Extrusionsverarbeitung liegt der bevorzugte Schmelzindex zwischen 1 und 20 g/10 min, insbesondere zwischen 5 und 15 g/10 min.

5

Der Kristallitschmelzpunkt des Polyolefins liegt zwischen 120 °C und 166 °C, bevorzugt unter 148 °C, besonders vorzugsweise unter 145 °C. Das Polyolefin kann zum Beispiel ein weiches Ethylenhomopolymer oder Ethylen- oder Propylencopolymer sein. Bei einem Erweichungspunkt bis 145 °C stellt sich heraus, dass auch Aluminiumhydroxid mit Polypropylen kombinierbar ist; dem Fachmann war bei der Extrusion bekannt, dass sich Aluminiumhydroxid bei Extrusion mit den üblichen Polypropylenen unter Wasserabspaltung zersetzt.

10

Der kristalline Bereich des Copolymers ist vorzugsweise ein Polypropylen mit Randomstruktur, insbesondere mit einem Gehalt von 6 bis 10 Mol-% Ethylen. Ein (zum Beispiel mit Ethylen) modifiziertes Polypropylenrandomcopolymer weist je nach Blocklänge des Polypropylens und Comonomergehalt der amorphen Phase einen Kristallitschmelzpunkt zwischen 120 °C und 145 °C auf (das ist der Bereich für kommerzielle Produkte). Ein Polypropylenhomopolymer liegt je nach Molekulargewicht und Taktizität zwischen 163 °C bis 166 °C. Hat das Homopolymer ein niedriges Molekulargewicht und ist es mit EP-Kautschuk (zum Beispiel Pfropfung, Reaktorblend) modifiziert, so führt die Schmelzpunktserniedrigung zu einem Kristallitschmelzpunkt im Bereich von etwa 148 °C bis 163 °C. Für das erfindungsgemäße Polypropylencopolymer liegt daher der bevorzugte Kristallitschmelzpunkt unter 145 °C und wird am besten mit einem Comonomer-modifizierten Polypropylen mit Randomstruktur in der kristallinen Phase und copolymerer amorpher Phase erreicht.

20

25

Solche Copolymere weisen einen Zusammenhang zwischen dem Comonomergehalt sowohl in der kristallinen und als auch in der amorphen Phase, dem Biegemodul und dem 1 %-Spannungswert der daraus hergestellten Wickelfolie auf. Ein hoher Comonomergehalt in der amorphen Phase ermöglicht einen besonders niedrigen 1 %-Kraftwert. Überraschenderweise hat ein Gehalt an Comonomer in der auch in der harten kristallinen Phase einen positiven Einfluss auf die Flexibilität der gefüllten Folie.

30

Bisherige Versuche eine hohe Flammwidrigkeit halogenfrei zu erzielen basierten auf Verwendung von sauerstoffhaltigen Ethylencopolymeren wie EVA oder Ethylen-Acrylat mit relativ hohem LOI-Wert gegenüber normalen Polyolefinen in Kombination mit niedrigen Mengen an Flammenschutzmittel. In Folge ergeben sich bedingt durch das Basispolymer niedrige Erweichungspunkte des Produktes und niedrige Zugfestigkeiten. Die neue Erfindung beruht jedoch auf Polyolefinen mit schlechterem LOI-Wert in Kombination mit sehr hohen Mengen an Metallhydroxid in Kombination mit Ruß. Die vom Fachmann befürchteten Verarbeitungsprobleme können gelöst werden. Die resultierenden Wickelfolien überwinden durch den hohen Füllstoffgehalt das Problem der Handeinreißbarkeit von Polyolefinfolien, weisen hohe Zugfestigkeiten und überlegene Flammwidrigkeit auf. Bei Verwendung der bevorzugten Propylencopolymeren wird auch das Problem des geringen Erweichungspunktes gelöst. In der speziellen Ausführungsform mit Polypropylenrandomcopolymer wird festgestellt, dass dieses Polymer ein außerordentliches Aufnahmevermögen für Füllstoffe aufweist und somit für die extrem großen Mengen an Metallhydroxid ganz besonders geeignet ist.

Der Kristallitschmelzpunkt sollte aber nicht unter 120 °C liegen, wie es bei EPM und EPDM der Fall ist, weil bei Anwendungen auf Lüftungsrohren, Bildschirmspulen oder Fahrzeugkabeln die Gefahr des Schmelzens besteht. Wickelfolien aus Ethylen-Propylen-Copolymeren aus den Klassen der EPM und EPDM sind daher nicht erfindungsgemäß, was aber nicht ausschließt, dass solche Polymere zur Feinstellung der mechanischen Eigenschaften neben dem erfindungsgemäßen Polypropylencopolymer verwendet werden.

Dem/den Monomer(en) im Polyolefin werden keine Beschränkungen auferlegt, bevorzugt werden jedoch  $\alpha$ -Olefine wie Ethylen, Propylen, Butylen-(1), Isobutylen, 4-Methyl-1-penten, Hexen oder Octen verwendet. Copolymere mit drei oder mehr Comonomeren sind im Sinn dieser Erfindung eingeschlossen. Es werden als Monomere für das Polypropylencopolymer Propylen und Ethylen besonders bevorzugt. Das Polymer kann weiterhin durch Pfropfung, zum Beispiel mit Maleinsäureanhydrid oder Acrylatmonomeren, zum Beispiel zur Verbesserung des Verarbeitungsverhaltens oder der mechanischen Eigenschaften modifiziert sein. Unter Polypropylencopolymer werden nicht nur Copolymere im strengen Sinne der Polymerphysik wie zum Beispiel Blockcopolymere verstanden, sondern auch handelsübliche thermoplastische PP-Elastomere mit unterschiedlichsten

Strukturen oder Eigenschaften. Solche Materialien können beispielsweise aus PP-Homo- oder Randomcopolymeren als Vorstufe durch weitere Umsetzung mit Ethylen und Propylen in der Gasphase im gleichen Reaktor oder in nachfolgenden Reaktoren hergestellt werden. Beim Einsatz von Randomcopolymer als Ausgangsmaterial ist die Monomeren-  
 5 verteilung von Ethylen und Propylen in der sich bildenden EP-Kautschukphase gleichmäßiger, was zu besseren mechanischen Eigenschaften führt. Dies ist ein weiterer Grund, warum für die erfindungsgemäße Wickelfolie ein Polymer mit kristalliner Randomcopolymerphase bevorzugt wird. Für die Herstellung können gängige Verfahren angewendet werden, als Beispiele seien der Gasphasen-, Cataloy-, Spheripol-, Novolen-, und der Hypol-Prozess genannt, welche in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6.  
 10 Auflage, Wiley-VCH 2002 beschrieben sind.

Weiche olefinbasierte Abmischkomponenten können in nicht zu großer Menge (unter 50 phr) mitenthalten sein. Dies sind zum Beispiel weiche Ethylencopolymere wie LDPE, LLDPE, Metallocen-PE, EPM oder EPDM mit einer Dichte von 0,86 bis 0,92 g/cm<sup>3</sup> vorzugsweise von 0,86 bis 0,88 g/cm<sup>3</sup>. Auch weiche hydrierte Random- oder Blockcopolymere aus Ethylen oder (gegebenenfalls substituiertem) Styrol und Butadien oder Isopren sind geeignet die Flexibilität, die Kraft bei 1 %-Dehnung und insbesondere die Form der Kraft-Dehnungs-Kurve der Wickelfolie in den optimalen Bereich zu bringen. Wird neben  
 15 dem erfindungsgemäßen Polypropylencopolymer ein weiteres ethylen- oder propylenhaltiges Copolymer eingesetzt hat dieses vorzugsweise einen spezifizierten Schmelzindex im Bereich von  $\pm 50$  % des Schmelzindex des Polypropylencopolymers. Dabei bleibt unberücksichtigt, dass der Schmelzindex ethylenhaltiger Copolymere in der Regel für 190 °C und nicht wie bei Polypropylen für 230 °C spezifiziert ist.

Durch Verwendung von Ethylencopolymeren mit carbonylgruppenhaltigen Monomeren wie Ethylenacrylat (zum Beispiel EMA, EBA, EEA, EAA) oder Ethylenvinylacetat kann, wie dem Fachmann geläufig ist, das Brandverhalten von PP-Polymeren verbessert werden. Dies gilt auch für die erfindungsgemäße Wickelfolie mit einem Polymer mit den hier  
 25 speziell geforderten Eigenschaften. Darüber hinaus wird festgestellt und beansprucht, dass auch Polyethylenvinylalkohol und olefinfreie stickstoff- oder sauerstoffhaltige Polymere als Synergisten geeignet sind, zum Beispiel in Form von Polyvinylalkohol; Polyamiden und Polyestern mit hinreichend niedrigem Erweichungspunkt (passend zur Verarbeitungstemperatur von Polypropylen), Polyvinylacetat, Polyvinylbutyral, Vinylacetat-vinylalkoholcopolymer und Poly(meth)acrylate. Diese stark polaren Materialien gelten  
 30  
 35

dem Fachmann als nicht mit Polypropylen verträglich, da der Löslichkeitsparameter bei mindestens  $19 \text{ J}^{1/2} / \text{cm}^{3/2}$  liegt. Überraschenderweise erweist sich dies bei der erfindungsgemäßen Abmischung aus speziellem Copolymer und flammhemmenden Füllstoff als kein Problem. Bevorzugt werden Polyvinylacetat und Poly(meth)acrylate, die auch vernetzt sein können. Diese kann auch eine Core-Shell-Struktur aufweisen, beispielsweise ein Kern aus Polyacrylaten von Alkoholen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einer Hülle aus Polymethylmethacrylat. Insbesondere stellen sich Acrylat-Impact-Modifizier, welche für die Modifizierung von PVC hergestellt werden, als besonders geeignet heraus, da sie schon in kleinen Mengen eine deutliche Verbesserung des Brandverhaltens bewirken, dabei die Flexibilität der Wickelfolie nicht wesentlich beeinträchtigen und trotz ihrer Polarität die Haftung der Schmelze auf Kalandrier- oder Kühlwalzen nicht erhöhen.

Eine weitere Möglichkeit liegt in der Verwendung von Polyolefinen, bei denen der Sauerstoff durch Pfropfung (zum Beispiel mit Maleinsäureanhydrid oder einem (Meth)Acrylatmonomer) eingebracht wird. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Anteil an Sauerstoff bezogen auf das Gesamtgewicht an allen Polymeren zwischen 0,5 und 5 phr (entspricht auch Gew.-%), insbesondere 0,8 bis 3 phr. Wird neben dem erfindungsgemäßen Polypropylenocopolymer ein thermoplastisches sauerstoff- oder stickstoffhaltiges Polymer eingesetzt, hat dieses vorzugsweise einen spezifizierten Schmelzindex im Bereich von  $\pm 50 \%$  des Schmelzindex des Polypropylenocopolymers. Eine spezielle Ausführungsform ist eine Wickelfolie mit mindestens einer Coextrusionsschicht aus einem stickstoff- oder sauerstoffhaltigem Polymer, welche mit den hier offenbarten Flammenschutz- und Alterungsschutzmitteln oder Rußen versehen sein kann, neben einer Schicht aus Polypropylenocopolymer.

Als Flammenschutzmittel kommen im wesentlichen nur Hydroxide des Aluminiums und Magnesiums, in Frage. Bevorzugter Füllstoff als Flammenschutzmittel ist Magnesiumhydroxid.

Zusätze weiterer Flammenschutzmittel sind möglich werden jedoch vorzugsweise nicht mitverwendet. Beispiele: Polyphosphate und Stickstoffverbindungen. Sie sind aber zum Teil wasserempfindlich, dies kann zu Korrosion oder Verschlechterungen der elektrischen Eigenschaften wie der Durchschlagspannung führen. Wassereinfluss ist für eine Wickelfolie in der Fahrgastzelle nicht von Bedeutung. Im Motorraumbereich kann die Wickelfolie jedoch warm und nass werden. Beispiele für stickstoffhaltige Flammenschutzmittel sind

Dicyandiamid, Melamincyanurat und sterisch gehinderte Amine wie zum Beispiel die Klasse der HA(L)S. Beispiele für stickstoffhaltige Flammenschutzmittel sind Melamin, Ammelin, Melam, Melamincyanurat.

5

Roter Phosphor wirkt literaturbekannterweise bei Verwendung von Magnesiumhydroxid synergistisch. Auf den Zusatz von rotem Phosphor wird jedoch verzichtet, da die Verarbeitung gefährlich ist (Selbstentzündung von frei werdendem Phosphin beim Einmischen in das Polymer, selbst bei gecoatetem Phosphor kann noch so viel Phosphin entstehen, dass für das Bedienungspersonal eine Gesundheitsgefährdung besteht). Außerdem können bei Verwendung von rotem Phosphor keine farbigen, sondern nur schwarze und braune Produkte hergestellt werden. Unter phosphorfrei wird eine Menge an rotem Phosphor von Null verstanden. Der Fall, dass die Menge so gering ist, dass sie keine flammhemmende Wirkung entfalten kann, soll ebenfalls als phosphorfrei angesehen werden. Organische und anorganische Phosphorverbindungen in Form der bekannten Flammenschutzmittel wie zum Beispiel auf Basis des Triarylphosphats oder Polyphosphat-Salze wirken antagonistisch. In den bevorzugten Ausführungsformen wird daher auch auf gebundenen Phosphor verzichtet, soweit es sich nicht um Phosphite mit Alterungsschutzwirkung handelt. Diese sollten den Gehalt an chemisch gebundenem Phosphor von 0,5 phr nicht übersteigen.

10

15

20

25

Das Flammenschutzmittel kann mit einem Coating versehen sein, wobei dieses auch beim Compoundierprozess nachträglich aufgebracht werden kann. Geeignete Coatings sind Silane wie Vinylsilan oder freier Fettsäuren (oder deren Derivate) wie Stearinsäure, Silikate, Borate, Aluminiumverbindungen, Phosphate, Titanate aber auch Chelatisierungsmittel. Der Gehalt an freier Fettsäure oder deren Derivat liegt bevorzugt zwischen 0,3 und 1 Gew.-%.

30

Besonders bevorzugt sind gemahlene Magnesiumhydroxide, Beispiele sind Brucit (Magnesiumhydroxid), Kovdorskite (Magnesiumhydroxydphosphat), Hydromagnesit (Magnesiumhydroxycarbon) und Hydrotalcit (Magnesiumhydroxid mit Aluminium und Carbonat im Kristallgitter), wobei die Verwendung von Brucit besonders bevorzugt ist. Beimengungen von Magnesiumcarbonaten wie zum Beispiel Dolomit  $[\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3]$ , Magnesit ( $\text{MgCO}_3$ ), Huntit  $[\text{CaCO}_3 \cdot 3 \text{MgCO}_3]$ ,  $M_r 353.05$  sind zulässig.

35

Für die Alterung stellt sich ein Gehalt an Calciumcarbonat (als Verbindung oder in Form eines Mischkristalls aus Calcium und Magnesium und Carbonat) sogar als vorteilhaft heraus, wobei ein Anteil von 1 bis 4 Gew.-% Calciumcarbonat als günstig angesehen wird (der analytische Calciumgehalt wird auf reines Calciumcarbonat umgerechnet). Der Gehalt an Calcium und Carbonat ist bei Brucit in vielen Lagerstätten als Verunreinigung in Form Kreide, Dolomit, Huntit oder Hydrotalcit vorhanden, kann aber auch dem Magnesiumhydroxid gezielt zugemischt werden. Die positive Wirkung beruht möglicherweise auf der Neutralisation von Säuren. Diese entstehen zum Beispiel aus Magnesiumchlorid, welches in der Regel als Katalysatorrückstand in Polyolefinen (zum Beispiel aus Spheripolprozess) anzutreffen ist. Saure Bestandteile aus der Klebstoffbeschichtung können ebenfalls in die Folie einwandern und damit die Alterung verschlechtern. Durch Zumischung von Calciumstearat kann eine ähnliche Wirkung wie durch Calciumcarbonat erzielt werden, der Zusatz von größeren Mengen verringert aber bei solchen Wickelbändern die Klebkraft der Klebstoffbeschichtung und insbesondere die Haftung einer solchen Klebstoffschicht auf der Wickelfolienrückseite.

Besonders geeignet ist Magnesiumhydroxid mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von mehr als 2  $\mu\text{m}$  wobei der Medianwert gemeint ist ( $d_{50}$  ermittelt durch Laserlichtstreuung nach Cilas) und insbesondere größer oder gleich 4  $\mu\text{m}$ . Die spezifische Oberfläche (BET) liegt vorzugsweise unter 4  $\text{m}^2/\text{g}$  (DIN 66131/66132). Übliche nass gefällte Magnesiumhydroxide sind feinteilig, in der Regel liegt die durchschnittliche Teilchengröße bei 1  $\mu\text{m}$  und darunter, die spezifische Oberfläche liegt bei 5  $\text{m}^2/\text{g}$  und mehr. Die obere Grenze der Teilchengrößeverteilung  $d_{97}$  liegt vorzugsweise nicht über 20  $\mu\text{m}$ , um das Auftreten von Löchern in der Folie und Versprödung zu vermeiden. Daher ist das Magnesiumhydroxid vorzugsweise gesiebt. Ein Gehalt an Teilchen mit einem Durchmesser von 10 bis 20  $\mu\text{m}$  gibt der Folie einen angenehm aussehenden Matteffekt.

Die bevorzugte Teilchenform ist unregelmäßig kugelig ähnlich der von Flussskiesel. Sie wird vorzugsweise durch Mahlung erhalten. Besonders bevorzugt ist Magnesiumhydroxid, welches durch Trockenmahlung in Gegenwart einer freien Fettsäure insbesondere von Stearinsäure hergestellt wurde. Das sich bildende Fettsäurecoating verbessert die mechanischen Eigenschaften von Mischungen aus Magnesiumhydroxid und Polyolefinen und verringert das Ausblühen von Magnesiumcarbonat. Die Verwendung eines Fettsäuresalzes (zum Beispiel Natriumstearat) ist ebenfalls möglich, hat aber den Nach-

teil dass die daraus hergestellte Wickelfolie bei Feuchtigkeit eine erhöhte Leitfähigkeit aufweist, was bei Anwendungen, bei den die Wickelfolie auch die Funktion eines Isolierbandes übernimmt, nachteilig ist. Bei synthetisch gefälltem Magnesiumhydroxid wird die Fettsäure wegen der Wasserlöslichkeit immer in Salzform zugegeben. Dies ist ein weitere Grund, warum für die erfindungsgemäße Wickelfolie ein gemahlenes Magnesiumhydroxid gegenüber einem gefällten bevorzugt wird.

Weniger bevorzugt werden Aluminium- und Magnesiumhydroxid in Plättchenform. Dies gilt für regelmäßige (zum Beispiel Hexaeder) und unregelmäßige Plättchen.

Dem Fachmann liegt die Verwendung des feinteiligen synthetischen Magnesiumhydroxids nahe, da es sehr rein ist und die Flammfestigkeit besser als bei großen Teilchen ist. Überraschenderweise stellte sich heraus, dass sich Compounds aus gemahlenem Magnesiumhydroxid mit größeren kugeligen Teilchen beim Kalandrier- und Extrusionsprozess besser verarbeiten lassen als Compounds aus gemahlenem Magnesiumhydroxid mit kleinen plättchenförmigen Teilchen. Feinteiliges plättchenförmiges Magnesiumhydroxid ergibt wesentlich höhere Schmelzviskositäten als größeres kugeliges Magnesiumhydroxid. Dem Problem kann mit Polymeren mit hohem Schmelzindex (MFI) begegnet werden, wodurch sich aber die mechanische Stabilität der Schmelze verschlechtert, was insbesondere für Blasextrusion und Kalandrierung wichtig ist. In der bevorzugten Ausführungsform lässt sich die Folie am Kalandrier leichter von den Walzen abziehen beziehungsweise der Schlauch bei Blasextrusion steht besser (keine Abrisse des Schmelzschlauches), wobei die Flammwidrigkeit aber etwas schlechter ist als bei synthetischem Magnesiumhydroxid wie es der Fachmann bevorzugt. Dem kann man durch Erhöhung des Füllstoffgehaltes begegnen, was aber ein besonders weiches Polymer voraussetzt. Dies kann ein weiches Ethylenhomopolymer oder Ethylencopolymer sein, wobei die daraus gefertigte Folie zur Erhöhung der Wärmebeständigkeit vorzugsweise vernetzt wird. Die spezielle Problemlösung dieser Erfindung ist ein besonders weiches Polypropylencopolymer wie oben ausgeführt. Dieses spezielle Polymer ermöglicht in besonderem Maße den Gebrauch hoher Füllstoffmengen und noch höherer im Fall von gemahlenem Magnesiumhydroxid mit einem höheren  $d_{50}$ -Wert ohne dass die Wickelfolie für die Anwendung zu steif und unflexibel wird und bedarf keiner Vernetzung. Für Anwendungen unter dem Einfluss hoher Gebrauchstemperatur können die Schwermetallspuren von synthetischem Magnesiumhydroxid die Alterung ungünstig beeinflus-



sen, was durch die Anwendung der unten genannten speziellen Alterungsschutzkombinationen verhindert wird.

Die Menge an Metallhydroxid und Ruß wird so hoch gewählt, dass die Wickelfolie flammwidrig, das heißt, verlöschend oder nur langsam brennend ist. Die Brandgeschwindigkeit nach FMVSS 302 bei waagerechter Probe liegt für die erfindungsgemäße Wickelfolie unter 200 mm/min, vorzugsweise unter 100 mm/min, in einer herausragenden Ausführungsform der Wickelfolie ist diese unter diesen Prüfbedingungen selbstverlöschend. Der Oxygen-Index (LOI) liegt bevorzugt über 20, insbesondere über 23 und besonders bevorzugt über 27 %. Der Anteil an Metallhydroxid liegt über 120 phr vorzugsweise über 150 phr. Der Anteil Ruß liegt vorzugsweise bei mindestens 5 phr, insbesondere bei mindestens 10 phr, da er überraschenderweise einen wesentlichen Einfluss auf das Brandverhalten zeigt. Die Thermoalterungsstabilität liegt überraschenderweise höher, wenn die Zugabe des Rußes (zum Beispiel in Form eines Masterbatches) erst nach dem Mischen des Polypropylenpolymers mit den Alterungsschutzmitteln (Antioxidantien) erfolgt. Dieser Vorteil kann genutzt werden, indem zuerst Polymer, Alterungsschutzmittel und Füllstoff miteinander compoundiert werden und der Ruß erst einem Extruder der Anlage zur Folienherstellung (Kalandrier oder Extruder) als Masterbatch zugegeben wird. Als Zusatznutzen ergibt sich, dass bei Produktwechsel am Compounder (Stempelkneten oder Extruder wie Zweischneckenextruder oder Planetwalzenextruder) keine aufwendige Reinigung von Rußrückständen erforderlich ist. Für den Fachmann überraschend lassen sich an der Folienanlage auch ungewöhnlich hohe Mengen Ruß-masterbatch problemlos zugeben, das heißt nicht nur 1 bis 2, sondern sogar 15 bis 30 phr. Als Ruß können alle Typen wie zum Beispiel Gasruß, Acetylenruß, Thermalruß, Furnaceruß und Flammruß verwendet werden, wobei Flammruß bevorzugt wird, auch wenn zur Einfärbung von Folien Furnaceruße üblich sind. Für eine optimale Alterung werden Rußtypen mit einem pH-Wert im Bereich von 6 bis 8 bevorzugt insbesondere Flammruß.

30

Für die Verarbeitung werden folgende Verfahren bevorzugt und beansprucht:

- Mischung von Polymer und Füllstoff in einem Kneten im Batchbetrieb oder kontinuierlich (zum Beispiel von Fa. Banbury), bevorzugt wird ein Teil des Füllstoffs zugegeben, wenn ein anderer Teil schon mit dem Polymer homogenisiert wurde.

- Mischung von Polymer und Füllstoff in einem Zweisechneckenextruder, wobei mit einem Teil des Füllstoffs ein Vorcompound hergestellt wird, der in einem zweiten Compoundiergang mit dem Rest des Füllstoffs vermischt wird.
- Mischung von Polymer und Füllstoff in einem Zweisechneckenextruder, wobei der Füllstoff nicht an einer Stelle in den Extruder gegeben wird, sondern in mindestens zwei Zonen zum Beispiel durch Benutzung eines Sidefeeders.

Weitere bei Folien übliche Additive wie Füllstoffe, Pigmente, Alterungsschutzmittel, Nucleierungsmittel, Impactmodifizier oder Gleitmittel und andere können zur Herstellung der Wickelfolie verwendet werden. Diese Additive werden zum Beispiel im „Kunststoff Taschenbuch“ Hanser Verlag, Hrsg. H. Saechtling, 28. Ausgabe oder „Plastic Additives Handbook“, Hanser-Verlag, Hrsg. H. Zweifel, 5. Auflage beschrieben. In den folgenden Ausführungen wird zur Vermeidung von schwer verständlichen chemischen Namen die jeweilige CAS-Reg.Nr. verwendet.

15

Die vorliegende Erfindung hat hauptsächlich die Abwesenheit von Halogenen und flüchtigen Weichmachern bei hoher Flammfestigkeit und Flexibilität zum Ziel. Wie ausgeführt steigen die thermischen Anforderungen, so dass zusätzlich eine erhöhte Beständigkeit gegenüber konventionellen PVC-Wickelfolien oder den in Erprobung befindlichen PVC-freien Folienwickelbändern erreicht werden soll. Daher wird die vorliegende Erfindung diesbezüglich im folgenden ausführlich beschrieben.

20

Die erfindungsgemäße Wickelfolie weist eine Wärmestabilität von mindestens 105 °C nach 3000 Stunden auf, d.h., dass nach dieser Lagerung noch eine Bruchdehnung von mindestens 100 % vorhanden ist. Sie sollte des weiteren eine Bruchdehnung von mindestens 100 % nach 20 Tagen Lagerung bei 136 °C (Schnelltest) beziehungsweise eine Hitzebeständigkeit von 170 °C (30 min.) aufweist. In einer hervorragenden Ausgestaltung mit den beschriebenen Antioxidantien und optional auch mit einem Metalldesaktivator werden 125 °C nach 2000 Stunden oder sogar 125 °C nach 3000 Stunden erreicht. Klassische PVC-Wickelfolien auf DOP-Basis weisen eine Wärmestabilität von 85 °C (Passagierraum) auf, Hochleistungsprodukte auf der Basis von Polymerweichmacher erreichen 105 °C (Motorraum).

30

Darüber hinaus muss die Wickelfolie mit einer Kabelummantelung auf Polyolefinbasis verträglich sein, das heißt nach Lagerung des Verbundes Kabel/Wickelfolie darf weder

35

eine Versprödung der Wickelfolie noch der Kabelisolierung auftreten. Durch die Auswahl eines oder mehrerer passender Antioxidantien können eine Verträglichkeit bei 105 °C vorzugsweise bei 125 °C (2000 Stunden, insbesondere 3000 Stunden) und eine Kurzzeitwärmebeständigkeit von 140 °C (168 Stunden) erreicht werden.

5

Eine weitere Voraussetzung für eine ausreichende Kurzzeitwärmebeständigkeit und Hitzebeständigkeit ist ein hinreichender Schmelzpunkt des Polyolefins (mindestens 120 °C) sowie eine hinreichende mechanische Stabilität der Schmelze etwas oberhalb des Kristallitschmelzpunktes. Entscheidend ist jedoch die Alterungsstabilisierung zur Erreichung der oxidativen Beständigkeit ab 140 °C, was insbesondere durch sekundäre Antioxidantien wie Phosphite erreicht wird.

10

15

Eine Verträglichkeit zwischen Wickelfolie und den übrigen Kabelbaumkomponenten wie Steckern und Rillrohren ist ebenfalls wünschenswert und ebenfalls durch Anpassung der Rezepturen, insbesondere bezüglich der Additive, zu erreichen. Als Negativbeispiel sei die Kombination einer ungeeigneten Polypropylenwickelfolie mit einem kupferstabilisiertem Polyamidrillrohr aufgeführt, in diesem Fall sind sowohl das Rillrohr als auch die Wickelfolie nach 3000 Stunden 105 °C versprödet.

20

Zur Erreichung einer guten Alterungsstabilität und Verträglichkeit fällt der Verwendung der richtigen Alterungsschutzmittel eine besondere Rolle zu. Dabei ist auch die Gesamtmenge an Stabilisator zu berücksichtigen, da bei bisherigen Versuchen zur Herstellung solcher Wickelbänder keine oder nur unter 0,3 phr (x phr bedeutet x Teile auf 100 Teile Polymer oder Polymerblend) Alterungsschutzmittel verwendet wurden, wie es auch bei Herstellung sonstiger Folien üblich ist. Die erfindungsgemäßen Wickelbänder sollten mindestens enthalten 4 phr eines primären Antioxidants oder vorzugsweise mindestens 0,3 phr insbesondere mindestens 1 phr einer Kombination von primären und sekundären Antioxidantien, wobei die primäre und sekundäre Antioxidantfunktion nicht in verschiedenen Molekülen vorliegen muss sondern auch in einem Molekül vereinigt sein kann und bei den Mengenangaben optionale Stabilisatoren wie Metalldesaktivatoren oder Lichtschutzmittel nicht eingerechnet sind. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Anteil an sekundärem Antioxidant bei mehr als 0,3 phr. Stabilisatoren für PVC-Produkte lassen sich nicht auf Polyolefine übertragen. Sekundäre Antioxidantien bauen Peroxide ab und werden daher bei Dienelastomeren als Teil von Alterungsschutzpaketen verwendet. Überraschend wurde gefunden, dass eine Kombination von primären Antioxidantien

30

35

(zum Beispiel sterisch gehinderten Phenolen oder C-Radikalfängern wie CAS 181314-48-7) und sekundären Antioxidantien (zum Beispiel Schwefelverbindungen, Phosphiten oder sterisch gehinderten Aminen), wobei die beiden Funktionen auch in einem Molekül vereinigt sein können, die Aufgabe auch bei dienfreien Polyolefinen wie Polypropylen löst.

- 5 Vor allem wird die Kombination von primärem Antioxidant, vorzugsweise sterisch gehinderten Phenolen mit einem Molekulargewicht von mehr als 500 g/mol (vorzugsweise > 700 g/mol), mit einem phosphitischen sekundären Antioxidant (vor allem mit einem Molekulargewicht > 600 g/mol) bevorzugt. Phosphite oder eine Kombination aus primären und mehreren sekundären Alterungsschutzmitteln werden bei Wickelfolien aus Polyolefinen
- 10 wie Polypropylen-copolymeren bisher nicht eingesetzt. Insbesondere ist die Kombination aus einem wenig flüchtigen primären phenolischen Antioxidants und jeweils einem sekundären Antioxidants aus der Klasse der Schwefelverbindungen (bevorzugt mit einem Molekulargewicht von mehr als 400 g/mol, insbesondere > 500 g/mol) und aus der Klasse der Phosphite geeignet, wobei die phenolische, die schwefelhaltigen und die phosphitische Funktionen nicht in drei verschiedenen Molekülen vorliegen müssen, sondern auch
- 15 mehr als eine Funktion in einem Molekül vereinigt sein kann.

#### Beispiele:

20

- Phenolische Funktion:

CAS 6683-19-8, 2082-79-3, 1709-70-2, 36443-68-2, 1709-70-2, 34137-09-2, 27676-62-6, 40601-76-1, 31851-03-3, 991-84-4

- Schwefelhaltige Funktion:

CAS 693-36-7, 123-28-4, 16545-54-3, 2500-88-1

- Phosphitische Funktion:

CAS 31570-04-4, 26741-53-7, 80693-00-1, 140221-14-3, 119345-01-6, 3806-34-6,

30 80410-33-9, 14650-60-8, 161717-32-4

- Phenolische und schwefelhaltige Funktion:

CAS 41484-35-9, 90-66-4, 110553-27-0, 96-96-5, 41484

- 35 • Phenolische und aminische Funktion:

CAS 991-84-4, 633843-89-0

- Aminische Funktion:

CAS 52829-07-9, 411556-26-7, 129757-67-1, 71878-19-8, 65447-77-0

5

Die Kombination von CAS 6683-19-8 (zum Beispiel Irganox 1010) mit Thiopropionsäure-  
 ester CAS 693-36-7 (Irganox PS 802) oder 123-28-4 (Irganox PS 800) mit CAS 31570-  
 04-4 (Irgafos 168) ist besonders bevorzugt. Bevorzugt ist eine Kombination, bei welcher  
 10 der Anteil an sekundärem Antioxidant den des primären übersteigt. Zusätzlich können  
 noch Metalldesaktivatoren zur Komplexierung von Schwermetallspuren, welche die Alte-  
 rung katalytisch beschleunigen können, zugefügt werden. Beispiele sind CAS 32687-78-  
 8, 70331-94-1, 6629-10-3, Ethylendiamintetraessigsäure, N,N'-di-salicyliden-1,2-diamino-  
 propan oder Handelsprodukte wie 3-(N-salicyl)-amino-1,2,4-triazol (Palmarole ADK  
 15 STAB CDA-1), N,N'-bis[3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionyl]hydrazid (Palma-  
 role MDA.P.10) oder 2,2'-oxamido-bis-[ethyl-3-(tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]  
 (Palmarole MDA.P.11.).

Die Auswahl der genannten Alterungsschutzmittel hat besondere Bedeutung für die  
 20 erfindungsgemäße Wickelfolie, da mit phenolischen Antioxidantien allein oder selbst in  
 Kombination mit schwefelhaltigen Costabilisatoren in der Regel keine praxisgerechten  
 Produkte erreicht werden können. Bei der Kalanderverarbeitung, bei der auf den Walzen  
 ein relativ lang andauernder Zutritt von Luftsauerstoff unvermeidlich ist, stellt sich die Mit-  
 verwendung von Phosphitstabilisatoren als praktisch unumgänglich für eine ausreichende  
 25 Wärmealterungsstabilität des Produktes heraus. Selbst bei Extrusionsverarbeitung macht  
 sich der Zusatz von Phosphiten bei der Alterungsprüfung des Produktes noch positiv  
 bemerkbar. Für den Phosphitstabilisator wird eine Menge von mindestens 0,1, vorzugs-  
 weise mindestens 0,3 phr bevorzugt. Insbesondere bei der Verwendung von natürlichen  
 Magnesiumhydroxiden wie Brucit können sich durch wanderungsfähige Metallverunreini-  
 30 gungen wie Eisen, Mangan, Chrom oder Kupfer Alterungsprobleme ergeben, die nur  
 durch oben genannte Erkenntnisse der richtigen Kombination und Menge an Alterungs-  
 schutzmitteln vermieden werden. Gemahlenes Brucit weist, wie oben ausgeführt, eine  
 Reihe von technischen Vorteilen gegenüber gefälltem Magnesiumhydroxid auf, so dass  
 die Kombination mit Antioxidantien wie beschrieben besonders sinnvoll ist. Für Anwen-  
 35 dungen mit hoher Temperaturbelastung (zum Beispiel als Kabelwickelfolie im Motorraum

von Kraftfahrzeugen oder als Isolierwicklung von Magnetspulen in Fernseh- oder PC-Bildschirmen) wird eine Ausführungsform bevorzugt, die neben den Antioxidantien zusätzlich einen Metalldesaktivator beinhaltet.

- 5 Die Herstellung der Wickelfolie erfolgt auf einem Kalandrier- oder durch Extrusion wie zum Beispiel im Blas- oder Castprozess. Diese Verfahren sind zum Beispiel in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage, Wiley-VCH 2002 beschrieben. Der Compound aus den Hauptkomponenten oder allen Komponenten kann in einem Compounder wie Knetzer (zum Beispiel Stempelknetzer) oder Extruder (zum Beispiel
- 10 Zweischnellenextruder, Planetwalzenextruder) hergestellt und dann in eine feste Form (zum Beispiel Granulat) überführt werden, welche dann in einer Folienextrusionsanlage oder in einem Extruder, Knetzer oder Walzwerk einer Kalandrieranlage aufgeschmolzen und weiterverarbeitet werden. Die erfindungsgemäßen Mengen an Füllstoff sind bisher nicht für Folien, sondern nur dickwandige Produkte (zum Beispiel Kabelisierungen über
- 15 300 µm oder Spritzgussartikel) praktiziert worden, daher ergeben sich bei den erfindungsgemäßen dünnen Folie leicht Inhomogenitäten (Fehlstellen), welche die Durchschlagsspannung stark reduzieren. Der Mischvorgang muss daher so gründlich vorgenommen werden, dass die aus dem Compound gefertigten Folie eine Durchschlagsspannung von mindestens 3 kV/100 µm vorzugsweise mindestens 5 kV/100 µm erreicht.
- 20 Bevorzugt ist die Herstellung von Compound und Folie in einem Arbeitsgang. Die Schmelze wird aus dem Compounder direkt einer Extrusionsanlage oder einem Kalandrierer zugeführt, wobei die Schmelze gegebenenfalls Hilfseinrichtungen wie Filter, Metall-detektoren oder Walzwerke passieren kann. Die Folie wird beim Herstellprozess so gering wie möglich orientiert, um gute Handeinreißbarkeit, niedrigen Kraftwert bei 1 %-Dehnung und niedrigen Schrumpf zu erzielen. Aus diesem Grund wird der Kalandrierprozess besonders bevorzugt. Der hohe Füllstoffgehalt ergibt so hohe Viskositäten, dass auch deshalb der Kalandrierprozess besser geeignet ist. Polymere auf Basis von Ethylen-Vinylacetat oder Ethylen-Acrylat sind zwar besonders häufig in Patentschriften beschrieben, da diese Polymere einen gegenüber üblichen Polyolefinen verbesserten LOI-Wert
- 30 verfügen. Sie sind für die Kalandrierverarbeitung, selbst als Additiv in größeren Mengen, wegen des starken Klebens an den Kalandrierwalzen ungeeignet.

Der Schrumpf der Wickelfolie in Längsrichtung beträgt nach Wärmelagerung (30 Minuten in einem Ofen bei 125 °C auf einer Talkumschicht liegend) weniger als 5 %, vorzugs-

35 weise weniger als 3 %.

Die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Wickelfolie liegen bevorzugt in den folgenden Bereichen:

- Reißdehnung in md (Maschinenrichtung) von 300 bis 1000, besonders bevorzugt von 500 bis 800 %,
 

5
- Reißkraft in md im Bereich von 4 bis 15, besonders bevorzugt von 5 bis 8 N/cm, wobei die Folie zur Ermittlung der Daten mit scharfen Klingen zugeschnitten wurden.

10 Die Wickelfolie wird in der bevorzugten Ausführungsform ein- oder beidseitig, bevorzugt einseitig, mit einer Siegel- oder Haftklebebeschichtung versehen, um eine notwendige Fixierung des Wickelendes durch ein Klebeband, Draht oder Verknotung zu vermeiden. Die Menge der Klebstoffschicht beträgt jeweils 10 bis 40 g/m<sup>2</sup> vorzugsweise 18 bis 28 g/m<sup>2</sup> (das ist die Menge nach einer eventuellen notwendigen Entfernung von Wasser

15 oder Lösungsmittel; die Zahlenwerte entsprechen auch in etwa der Dicke in µm). In einem Fall mit Klebstoffbeschichtung beziehen sich die hier gemachten Angaben zur Dicke und zu dickenabhängigen mechanischen Eigenschaften ausschließlich auf die polypropylenhaltige Schicht der Wickelfolie ohne Berücksichtigung von Klebstoffschicht oder weiteren Schichten, die in Zusammenhang mit Klebstoffschichten vorteilhaft sind.

20 Die Beschichtung muss nicht vollflächig sein, sondern kann auch teilflächig ausgeführt sein. Als Beispiel sei eine Wickelfolie mit je einem haftklebenden Streifen an den Seitenkanten genannt. Diese kann zu etwa rechteckigen Blättern abgeschnitten werden, welche mit dem einem Klebstoffstreifen auf dem Kabelbündel aufgeklebt und dann so weit gewickelt werden, bis der andere Klebstoffstreifen auf der Wickelfoliendrückseite verklebt werden kann. Eine solche schlauchartige Umhüllung, ähnlich einer Sleeve-Verpackung, weist den Vorteil auf, dass die Biegsamkeit des Kabelbaumes durch die Umwicklung praktisch nicht verschlechtert wird.

Als Klebstoff kommen alle gängigen Typen in Frage, vor allem auf Basis von Kautschuk.

30 Solche Kautschuke können zum Beispiel Homo- oder Copolymere des Isobutylens, des 1-Butens, des Vinylacetats, des Ethylens, von Acrylsäureestern, des Butadiens oder des Isoprens sein. Besonders geeignet sind Rezepturen auf Basis von Polymeren basierend auf Acrylsäureestern, Vinylacetat oder Isopren.

Zur Optimierung der Eigenschaften kann die zum Einsatz kommende Selbstklebmasse mit einem oder mehreren Additiven wie Klebrigmachern (Harzen), Weichmachern, Füllstoffen, Flammenschutzmitteln, Pigmenten, UV-Absorbern, Lichtschutz-, Alterungsschutzmitteln, Photoinitiatoren, Vernetzungsmitteln oder Vernetzungspromotoren abgemischt sein. Klebrigmacher sind beispielsweise Kohlenwasserstoffharze (zum Beispiel Polymere auf Basis ungesättigter  $C_5$ - oder  $C_9$ -Monomere), Terpenphenolharze, Polyterpenharze aus Rohstoffen wie zum Beispiel  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Pinen, aromatische Harze wie Cumaron-Inden-Harze oder Harze auf Basis Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol, wie Kolophonium und seine Folgeprodukte, zum Beispiel disproportionierte, dimerisierte oder veresterte Harze, zum Beispiel wozu Umsetzungsprodukte mit Glycol, Glycerin oder Pentaerythrit, um nur einige zu nennen, sowie weitere Harze (wie beispielsweise aufgeführt in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 12, Seiten 525 bis 555 (4. Auflage), Weinheim). Bevorzugt werden Harze ohne leicht oxidierbare Doppelbindungen wie Terpenphenolharze, aromatische Harze und besonders bevorzugt Harze, die durch Hydrierung hergestellt sind wie zum Beispiel hydrierte Aromatenharze, hydrierte Polycyclopentadienharze, hydrierte Kolophoniumderivate oder hydrierte Terpenharze.

Geeignete Füllstoffe und Pigmente sind beispielsweise Ruß, Titandioxid, Calciumcarbonat, Zinkcarbonat, Zinkoxid, Silicate oder Kieselsäure. Geeignete beimischbare Weichmacher sind beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Mineralöle, Di- oder Poly-Ester der Phthalsäure, Trimellitsäure oder Adipinsäure, flüssige Kautschuke (zum Beispiel niedermolekulare Nitril- oder Polyisoprenkautschuke), flüssige Polymerisate aus Buten und/oder Isobuten, Acrylsäureester, Polyvinylether, Flüssig- und Weichharze auf Basis der Rohstoffe von Klebharzen, Wollwachs und andere Wachse oder flüssige Silikone. Vernetzungsmittel sind beispielsweise Isocyanate, Phenolharze oder halogenierte Phenolharze, Melamin- und Formaldehydharze. Geeignete Vernetzungspromotoren sind zum Beispiel Maleinimide, Allylester wie Triallylcyanurat, multifunktionelle Ester der Acryl- und Methacrylsäure. Alterungsschutzmittel sind beispielsweise sterisch gehinderte Phenole, die zum Beispiel unter dem Handelsnamen Irganox™ bekannt sind.

Eine Vernetzung ist vorteilhaft, da die Scherfestigkeit (zum Beispiel ausgedrückt als Holding Power) erhöht wird und sich damit die Neigung zu Deformationen der Rollen bei Lagerung (Teleskopieren oder Bildung von Hohlstellen, auch Gaps genannt) verringert. Auch das Ausquetschen der Haftklebmasse wird verringert. Dies drückt sich in kleb-



freien Seitenkanten der Rollen und klebfreien Kanten bei der spiralig um Kabel geführten Wickelfolie aus. Die Holding Power liegt vorzugsweise oberhalb von 150 min.

Die Klebkraft auf Stahl sollte im Bereich von 1,5 bis 3 N/cm liegen.

5

Zusammenfassend weist die bevorzugte Ausführungsform einseitig eine lösungsmittelfreie Selbstklebmasse auf, welche durch Coextrusion, Schmelz- oder Dispersionsbeschichtung zustande gekommen ist. Dispersionsklebstoffe sind bevorzugt insbesondere solche auf Polyacrylat-Basis.

10

Vorteilhaft ist die Verwendung einer Primerschicht zwischen Wickelfolie und Klebmasse zur Verbesserung der Haftung der Klebmasse auf der Wickelfolie und somit der Vermeidung von Übertragung von Klebstoff auf die Folienrückseite während des Abwickelns der Rollen.

15

Als Primer sind die bekannten Dispersion- und Lösungsmittelsysteme verwendbar zum Beispiel auf Basis von isopren- oder butadienhaltigen Kautschuk und/oder Cyclokautschuk. Isocyanate oder Epoxyharze als Additive verbessern die Haftung und erhöhen zum Teil auch die Scherfestigkeit des Haftklebstoffes. Physikalische Oberflächenbehandlungen wie Beflammung, Corona oder Plasma oder Coextrusionsschichten sind ebenfalls geeignet, die Haftung zu verbessern. Besonders bevorzugt ist die Anwendung solcher Verfahren auf lösungsmittelfreie Klebstoffschichten, insbesondere solche auf Acrylatbasis.

20

25

30

Eine Beschichtung der Rückseite kann durch bekannte Releasemittel (gegebenenfalls mit anderen Polymeren abgemischt) erfolgen. Beispiele sind Stearyl-Verbindungen (zum Beispiel Polyvinylstearylcarbamate, Stearylverbindungen von Übergangsmetallen wie Cr oder Zr, Harnstoffe aus Polyethylenimin und Stearylisocyanat, Polysiloxane (zum Beispiel als Copolymer mit Polyurethanen oder als Propfcopolymer auf Polyolefin), thermoplastische Fluorpolymere. Der Begriff Stearyl steht als Synonym für alle geraden oder verzweigten Alkyle oder Alkenyle mit einer C-Zahl von mindestens 10, wie zum Beispiel Octadecyl.

35

Beschreibungen der üblichen Klebmassen sowie Rückseitenbeschichtungen und Primern finden sich zum Beispiel in „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“, D. Satas, (3. Auflage). Die genannten Rückseiten-Primer- und Klebebeschichtungen sind in einer Ausführungsform durch Coextrusion möglich.

5

Die Ausführung der Folienrückseite kann aber auch zur Erhöhung der Haftung der Klebmasse auf der Wickelfolienrückseite (zum Beispiel zur Steuerung der Abrollkraft) dienen. Bei polaren Klebstoffen wie zum Beispiel auf Basis von Acrylatpolymeren ist die Rückseitenhaftung auf einer Folie auf Basis von Polypropylenpolymeren oft nicht ausreichend.

10

Zur Erhöhung der Abrollkraft wird eine Ausführungsform beansprucht, bei der polare Rückseitenoberflächen durch Coronabehandlung, Flammvorbehandlung oder Beschichtung/Coextrusion mit polaren Rohstoffen erzielt werden. Alternativ wird eine Wickelfolie beansprucht, bei welchem die Stangenware vor dem Schneiden getempert (in der Wärme gelagert) wurde. Beide Verfahren können auch in Kombination angewandt werden.

15

Die erfindungsgemäße Wickelfolie weist bevorzugt eine Abrollkraft von 1,2 bis 6,0 N/cm, ganz besonders bevorzugt von 1,6 bis 4,0 N/cm und insbesondere 1,8 bis 2,5 N/cm bei 300 mm/min Abrollgeschwindigkeit auf. Das Tempern ist bei PVC-Wickelbändern bekannt, jedoch aus einem anderen Grund. Weich-PVC-Folien besitzen im Gegensatz zu teilkristallinen Polypropylenpolymerfolien einen breiten Erweichungsbereich

20

und, da die Klebmasse durch den ausgewanderten Weichmacher wenig scherstark ist, neigen PVC-Wickelbänder zum Teleskopieren. Diese unvorteilhafte Rollendeformation, bei welcher der Kern aus den Rollen seitlich herausgedrückt wird, kann verhindert werden, wenn das Material vor dem Schneiden längere Zeit gelagert wird oder kurze Zeit einer Temperung (befristete Lagerung in der Wärme) unterworfen wird. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren handelt es sich jedoch um einer Temperung zur Erhöhung der

25

Abrollkraft von Material mit unpolarer Polypropylenrückseite und polarem Klebmasse, wie Polyacrylat oder EVA, da diese Klebmasse auf Polypropylen im Vergleich zu PVC eine extrem geringe Rückseitenhaftung aufweisen. Eine Erhöhung der Abrollkraft durch Temperung oder physikalische Oberflächenbehandlung ist bei Weich-PVC-Wickelbändern

30

nicht notwendig, da die üblicherweise eingesetzten Klebmassen eine hinreichend hohe Haftung auf der polaren PVC-Oberfläche besitzen. Bei Polyolefinwickelfolien ist die Bedeutung der Rückseitenhaftung besonders ausgeprägt, da aufgrund der höheren Kraft bei 1 %-Dehnung (bedingt durch das Flammenschutzmittel und das Fehlen konventioneller Weichmacher) im Vergleich zu PVC-Folie eine deutlich höhere Rückseitenhaftung beziehungsweise Abrollkraft notwendig ist, um eine hinreichende Dehnung beim Abrollen für

35

die Applikation bereitzustellen. Die bevorzugte Ausführungsform der Wickelfolie wird daher durch Temperung oder physikalische Oberflächenbehandlung hergestellt, um eine herausragende Abrollkraft und Dehnung während der Abrollung zu erreichen, wobei die Abrollkraft bei 300 mm/min vorzugsweise um mindesten 50 % höher liegt als ohne eine solche Maßnahme.

Die Wickelfolie wird für den Fall einer Klebstoffbeschichtung vorzugsweise vorher mindestens 3 Tage, besonders bevorzugt mindestens 7 Tage vor der Beschichtung gelagert, um eine Nachkristallisation zu erreichen, damit die Rollen keine Neigung zum Teleskopieren erhalten (wahrscheinlich weil die Folie beim Kristallisieren schrumpft). Vorzugsweise wird die Folie an der Beschichtungsanlage über geheizte Walzen zur Egalisierung (Verbesserung der Planlage) geführt, was für PVC-Wickelfolien nicht üblich ist.

Folien aus Polyethylen und Polypropylen lassen sich üblicherweise nicht von Hand ein- oder Abreißen. Sie lassen sich als teilkristalline Werkstoffe leicht verstrecken und weisen daher eine hohe Bruchdehnung auf, in der Regel liegt diese erheblich über 500 %. Beim Versuch, solche Folien zu reißen, tritt anstelle eines Risses eine Dehnung ein. Selbst hohe Kräfte können nicht unbedingt die typisch hohen Bruchkräfte überwinden. Selbst wenn dies gelingt, wird kein gut aussehender und verklebbarer Abriss erzeugt, da an beiden Enden ein dünnes schmales Schwänzchen entsteht. Dieses Problem lässt sich auch durch Additive nicht beheben, auch wenn Füllstoffe in hohen Mengen die Bruchdehnung reduzieren. Verstreckt man Polyolefinfolien biaxial, wird die Bruchdehnung um mehr als 50 % reduziert, was die Reißbarkeit begünstigt. Der Versuch, dieses Verfahren auf weiche Wickelfolien zu übertragen, scheiterte jedoch, da der 1 %-Kraftwert erheblich zunimmt und die Kraft-Dehnungs-Kurve erheblich steiler wird. Dies hat zur Folge, dass sich die Flexibilität und Anschmiegsamkeit der Wickelfolie drastisch verschlechtert. Außerdem stellt sich heraus, dass so hoch füllstoffhaltige Folien wegen einer hohen Zahl von Abrissen produktionstechnisch kaum verstretchbar sind. Bei Verwendung von mehr als 120 phr Metallhydroxid ist die Handeinreißbarkeit von polyolefinischen Wickelfolien sehr gut. Sie kann durch das Schneidverfahren beim Konfektionieren der Rollen noch verbessert werden. Bei Herstellung der Wickelfolienrollen werden raue Schnittkanten erzeugt, die bei mikroskopischer Betrachtung Risse in der Folie ausbilden, die dann offenbar ein Weiterreißen begünstigen. Dies ist insbesondere durch die Anwendung eines Quetschschnitts mit stumpfen oder definiert gezackten rotierenden Messern auf Ballenware (Jumbos, Rollen in großer Länge) oder durch einen Abstechschnitt mit fest-

stehenden Klingen oder rotierenden Messern von Stangenware (Rollen in Produktionsbreite und verkaufsüblicher Länge) möglich. Die Bruchdehnung kann durch einen geeigneten Schliff der Klingen und Messer eingestellt werden. Bevorzugt ist die Ausführung der Herstellung von Stangenware mit Abstecherschnitt mit stumpfen feststehenden Klingen. Durch starkes Abkühlen der Stangen vor dem Schneiden kann die Rissbildung beim Schneidprozess noch verbessert werden. In der bevorzugten Ausführungsform ist die Bruchdehnung der speziell geschnittenen Wickelfolie um mindestens 30 % niedriger als beim Schnitt mit scharfen Klingen. Bei den besonders bevorzugten, mit scharfen Klingen geschnittenen Folien liegt die Bruchdehnung bei 500 bis 800 %, in der Ausführungsform der Folie, deren Seitenkanten beim Schneiden definiert beschädigt werden, zwischen 200 und 500 %.

Die Stangenware kann zur Erhöhung der Abrollkraft vorher einer Wärmelagerung unterzogen werden. Das Schneiden von konventionellen Wickelbändern mit Gewebe-, Vlies- und Folienträger (zum Beispiel PVC) erfolgt durch Scherenschnitt (zwischen zwei rotierenden Messern), Abstecherschnitt (feststehende oder rotierender Messer werden in eine rotierende Stange des Produktes gedrückt), Klingenschnitt (die Bahn wird bei Durchlauf durch scharfe Klingen geteilt) oder Quetschschnitt (zwischen einem rotierenden Messer und einer Walze).

Das Schneiden hat zum Ziel, aus Jumbos oder Stangen verkaufsfertige Rollen zu produzieren, aber nicht raue Schnittkanten zur leichteren Handeinreißbarkeit zu erzeugen. Bei Wickelfolien aus PVC ist der Abstecherschnitt durchaus üblich, da das Verfahren bei weichen Folien wirtschaftlich ist. Die Handeinreißbarkeit ist aber bei PVC schon vom Material her gegeben, da PVC im Gegensatz zu Polypropylen amorph ist und daher beim Reißen nicht verstreckt, sondern nur etwas gedehnt wird. Damit die PVC-Folien nicht zu leicht reißen, muss auf hinreichende Gelierung bei der Folienherstellung geachtet werden was einer optimalen Produktionsgeschwindigkeit entgegensteht, vielfach wird deshalb anstelle von Standard-PVC mit einem K-Wert von 63 bis 65 Material mit einem höheren Molekulargewicht eingesetzt, was K-Werten von 70 und mehr entspricht. Der Abstecherschnitt hat also bei den erfindungsgemäßen Wickelfolien aus Polypropylen einen anderen Grund als bei solchen aus PVC.

Die erfindungsgemäße Wickelfolie ist ausgezeichnet zum Umwickeln von langgestrecktem Gut wie Lüftungsrohren, Feldspulen oder Kabelsätzen in Fahrzeugen geeignet.

Die erfindungsgemäße Wickelfolie ist ebenfalls für andere Anwendungen geeignet wie

5 zum Beispiel für Lüftungsrohre im Klimabau, da die hohe Flexibilität eine gute Anschmiegsamkeit an Nieten, Sicken und Falzen sichert. Den heutigen arbeitshygienischen und ökologischen Anforderungen wird Rechnung getragen, indem auf den Einsatz halogenhaltiger Rohstoffen verzichtet wird, dies gilt auch für flüchtige Weichmacher, es sei denn die Mengen sind so gering, dass der Fogging-Wert über 90 % liegt. Die Halogenfreiheit ist für die thermische Verwertung von Abfällen, die solche Wickelbänder enthalten, von außerordentlicher Bedeutung (zum Beispiel Müllverbrennung der Kunststofffraktion vom Fahrzeugrecycling). Das erfindungsgemäße Produkt ist halogenfrei in dem Sinne, dass der Halogenhalt der Rohstoffe so niedrig ist, dass er für die Flammwidrigkeit keine Rolle spielt. Halogene in Spurenmengen, wie sie durch Verunreinigungen, Prozessadditive (Fluorelastomer) oder als Rückstände von Katalysatoren (zum Beispiel aus der Polymerisation von Polymeren) auftreten könnten, bleiben unberücksichtigt. Der Verzicht auf Halogene zieht die Eigenschaft der leichten Brennbarkeit nach sich, was den Sicherheitserfordernissen in elektrischen Anwendungen wie Haushaltsgeräten oder Fahrzeugen nicht entspricht. Das Problem mangelnder Flexibilität bei der Verwendung

15 üblicher PVC-Ersatzmaterialien wie Polypropylen, Polyethylen, Polyestern, Polystyrol, Polyamid oder Polyimid für die Wickelfolie wird in der zugrundeliegenden Erfindung nicht durch flüchtige Weichmacher gelöst, sondern durch den Einsatz einer Mischung aus einem PP-Copolymer mit einem Polyolefin mit niedrigem Biegemodul oder Verwendung eines PP-Polymers mit einem niedrigen Biegemodul. Daher ist es besonders überraschend, dass selbst die Verwendung von Füllstoffen mit flammwidriger Wirkung, welche bekanntermaßen die Flexibilität drastisch bis hin zur völligen Versprödung verschlechtern, möglich ist. Die Flexibilität ist von herausragender Bedeutung, da bei Anwendung auf Drähten und Kabeln nicht nur spiralig gewickelt, sondern an Verzweigungsstellen, Steckern oder Befestigungsclipsen auch faltenfrei kurvenflexibel gewickelt

25 werden muss. Darüber hinaus ist erwünscht, dass die Wickelfolie den Kabelstrang elastisch zusammenzieht. Dieses Verhalten ist auch zur Abdichtung der Lüftungsrohre notwendig. Diese mechanischen Eigenschaften können nur von einem weichen flexiblen Wickelband erreicht werden. Die Aufgabe, die nötige Flexibilität trotz größerer Mengen an Flamschutzmitteln zu erreichen, wird erfindungsgemäß gelöst. Die Aufgabe ist bei

30 einem Wickelband aus Polyolefin ungleich schwerer als bei PVC zu lösen, da bei PVC

35

keine oder nur geringe Flammschutzmittel notwendig sind und die Flexibilität leicht durch konventionelle Weichmacher zu erreichen sind.

5

## Prüfmethoden

Die Messungen werden bei einem Prüfklima von  $23 \pm 1$  °C und  $50 \pm 5$  % rel. Luftfeuchte durchgeführt.

- 10 Die Dichte der Polymeren wird nach ISO 1183 und der Biegemodul nach ISO 178 ermittelt und in  $\text{g/cm}^3$  beziehungsweise MPa ausgedrückt. (Der Biegemodul nach ASTM D790 beruht auf anderen Abmessungen der Probekörper, ist aber im Ergebnis als Zahl vergleichbar.) Der Schmelzindex wird nach ISO 1133 geprüft und in g/10 min ausgedrückt. Die Prüfbedingungen sind wie marktüblich 230 °C und 2,16 kg für Polymere mit kristallinem Polypropylen und 190 °C und 2,16 kg für Polymere mit kristallinem Polyethylen. Der Kristallitschmelzpunkt ( $T_{cr}$ ) wird mit DSC nach MTM 15902 (Basell-Methode) beziehungsweise ISO 3146 ermittelt.

- 15 Die durchschnittliche Teilchengröße des Füllstoffs wird durch Laserlichtstreuung nach Cilas ermittelt, maßgeblich ist der Medianwert  $d_{50}$ .

Die spezifische Oberfläche (BET) des Füllstoffs wird nach DIN 66131/66132 bestimmt.

- 25 Das Zugdehnungsverhalten der Wickelfolie wird an Prüflingen vom Typ 2 (rechteckige 150 mm lange und nach Möglichkeit 15 mm breite Prüfstreifen) nach DIN EN ISO 527-3/2/300 mit einer Prüfgeschwindigkeit von 300 mm/min, einer Einspannlänge 100 mm und einer Vorkraft von 0,3 N/cm ermittelt. Im Fall von Mustern mit rauen Schnittkanten sind die Kanten mit einer scharfen Klinge vor dem Zugversuch zu besäumen. Für die Bestimmung der Kraft oder Spannung bei 1 %-Dehnung wird hiervon abweichend mit einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min und einer Vorkraftseinstellung von 0,5 N/cm an einer Zugprüfmaschine Modell Z 010 (Hersteller Zwick) gemessen. Die Prüfmaschine ist angegeben, weil der 1 %-Wert etwas von dem Auswertungsprogramm beeinflusst werden kann. Das Zugdehnungsverhalten wird, wenn nicht anders angegeben, in Maschinenrichtung (MD, Laufrichtung) geprüft. Die Kraft wird in N/Streifenbreite und die Spannung in N/Streifenquerschnitt ausgedrückt, die Bruchdehnung in %. Die Prüfergebnisse,
- 30
- 35

insbesondere die Bruchdehnung (Reißdehnung), sind durch eine hinreichende Zahl von Messungen statistisch abzusichern.

- 5 Die Klebkräfte werden bei einem Abzugswinkel von 180° nach AFERA 4001 an (nach Möglichkeit) 15 mm breiten Teststreifen bestimmt. Hierbei werden Stahlplatten nach AFERA-Norm als Prüfuntergrund verwendet soweit kein anderer Haftgrund genannt ist.

Die Dicke der Wickelfolie wird nach DIN 53370 bestimmt. Eine eventuelle Haftklebstoffschicht wird von der gemessenen Gesamtdicke abgezogen.

10

Die Holding Power wird nach der PSTC 107 (10/2001) bestimmt, wobei das Gewicht 20 N beträgt und die Maße der Verklebungsfläche 20 mm in der Höhe und 13 mm in der Breite beträgt.

- 15 Die Abrollkraft wird bei 300 mm/min nach DIN EN 1944 gemessen.

Die Handeinreißbarkeit lässt sich nicht in Zahlen ausdrücken, auch wenn Bruchkraft, Bruchdehnung und Schlagzugzähigkeit (alles längs gemessen) von wesentlichem Einfluss sind.

20

Bewertung:

- +++ = sehr leicht,
- ++ = gut,
- + = noch verarbeitbar,
- = schwer verarbeitbar,
- -- = nur mit hohem Kraftaufwand abreißbar, die Enden sind unsauber,
- --- = nicht verarbeitbar

25

- 30 Das Brandverhalten, als Brandgeschwindigkeit oder Brennrates bezeichnet und in mm/min ausgedrückt, wird nach MVSS 302 bei waagerechter Probe gemessen. Im Fall einer einseitigen Haftkleberbeschichtung liegt diese nach oben. Als weitere Methode wird eine Prüfung des Oxygen-Index (LOI) vorgenommen. Hierfür wird unter den Bedingungen der JIS K 7201 geprüft.

35

Die Wärmestabilität wird in Anlehnung an ISO/DIN 6722 bestimmt. Der Ofen wird nach ASTM D 2436-1985 mit 175 Luftwechseln pro Stunde betrieben. Die Prüfzeit beträgt 3000 Stunden. Als Prüftemperaturen werden 85 °C (Klasse A), 105 °C (ähnlich Klasse B aber nicht 100 °C) und 125 °C (Klasse C) gewählt. Die Schnellalterungen erfolgen bei

5 136 °C, die Prüfung gilt als bestanden, wenn die Reißdehnung nach 20 Tagen Alterung noch mindestens 100 % beträgt.

Bei der Verträglichkeitsprüfung wird die Wärmelagerung auf handelsüblich Leitern (Kabeln) mit Polyolefinisolierung (Polypropylen oder strahlenvernetztes Polyethylen) für

10 Kraftfahrzeuge durchgeführt. Hierfür werden Probekörper aus 5 Leitern von 3 bis 6 mm<sup>2</sup> Querschnitt und 350 mm Länge mit Wickelfolie durch Umwicklung mit 50 %er Überlappung hergestellt. Nach der 3000 Stunden-Alterung der Probekörper im Umluftofen (Bedingungen wie bei der Prüfung der Wärmestabilität) werden die Proben bei 23 °C konditioniert und nach ISO/DIN 6722 von Hand um einen Dorn gewickelt, der Wickeldorn

15 einen Durchmesser von 5 mm, das Gewicht hat eine Masse von 5 kg und die Wickelgeschwindigkeit beträgt 1 Umdrehung pro Sekunde. Die Muster werden anschließend visuell auf Fehler in der Wickelfolie und in der Drahtisolierung unter der Wickelfolie untersucht. Der Test ist nicht bestanden, wenn Risse in der Drahtisolierung erkennbar sind, insbesondere wenn dies schon vor dem Biegen auf dem Wickeldorn erkennbar ist. Wenn

20 die Wickelfolie Risse aufweist oder im Ofen geschmolzen ist, gilt der Test ebenfalls als nicht bestanden. Bei der 125 °C-Prüfung wurden teilweise auch Muster zu anderen Zeitpunkten geprüft. Als Prüfzeit gelten 3000 Stunden soweit nicht im Einzelfall ausdrücklich anders beschrieben.

Die Kurzzeitwärmebeständigkeit wird an Kabelbündeln aus 19 Drähten der Type TW mit 0,5 mm<sup>2</sup> Querschnitt, welche in ISO 6722 beschrieben sind, gemessen. Hierzu wird die Wickelfolie mit 50 % Überlappung auf das Kabelbündel gewickelt, das Kabelbündel um einen Dorn von 80 mm Durchmesser gebogen und in einem Umluftofen bei 140 °C gelagert. Nach 168 Stunden wird das Muster dem Ofen genommen und auf Beschädigungen

30 (Risse) überprüft.

Für die Ermittlung der Hitzebeständigkeit wird die Wickelfolie 30 min bei 170 °C gelagert, 30 min auf Raumtemperatur abgekühlt und mit mindestens 3 Windungen mit 50 %-iger Überlappung um einen Dorn von 10 mm Durchmesser gewickelt. Danach wird das Muster auf Beschädigungen (Risse) überprüft.

35



Beim Kältetest wird der oben beschriebene Probekörper in Anlehnung an ISO/DIS 6722 4 Stunden auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und die Probe von Hand auf einen Dorn von 5 mm Durchmesser gewickelt. Die Muster werden visuell auf Fehler (Risse) im Klebeband geprüft.

Die Durchschlagsspannung wird nach ASTM D 1000 gemessen. Als Zahl wird der höchste Wert genommen, dem das Muster bei dieser Spannung eine Minute standhält. Diese Zahl wird auf eine Probendicke von 100  $\mu\text{m}$  umgerechnet.

Beispiel:

Eine Probe von 200  $\mu\text{m}$  Dicke hält nach einer Minute eine maximale Spannung von 6 kV stand, die berechnete Durchschlagsspannung beträgt 3 kV/100  $\mu\text{m}$ .

Der Fogging-Wert wird nach DIN 75201 A ermittelt.

Folgende Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne deren Umfang zu beschränken.

Inhalt:

- Tabellarische Zusammenstellung der für die Versuche verwendeten Rohstoffe
- Beschreibung der Beispiele
- Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse der Beispiele
- Beschreibung der Vergleichsbeispiele
- Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse der Vergleichsbeispiele

Tabellarische Zusammenstellung der für die Versuche verwendeten Rohstoffe  
(die Messbedingungen und Einheiten werden zum Teil weggelassen, siehe Prüfmetho-  
den)

Rohstoff	Hersteller	Beschreibung	Technische Daten
Polymer A		EP modifiziertes PP- Random-Copolymer aus Reaktorkaskade, Gas- phasenverfahren	Biegemodul = 80 MPa, MFI = 0,6, Tcr = 142 °C, Dichte = 0,88, Bruchspannung 23 MPa, Yieldspannung 6 MPa
Polymer B		EP modifiziertes PP- Random-Copolymer aus Reaktorkaskade, Gas- phasenverfahren	Biegemodul = 80 MPa, MFI = 8, Tcr = 142 °C, Dichte = 0,88, Bruchspannung 16 MPa, Yieldspannung 6 MPa
Polymer C		EP modifiziertes PP- Random-Copolymer aus Reaktorkaskade, Gas- phasenverfahren	Biegemodul = 30 MPa, MFI = 0,6, Tcr = 141 °C, Dichte = 0,87, Bruchspannung 10 MPa
Polymer D		EP modifiziertes PP- Random-Copolymer aus einem Reaktor, Sheripol- verfahren	Biegemodul = 400 MPa, MFI = 0,8, Tcr = 140 °C Dichte = 0,9, Bruchspannung 52 MPa
Cataloy KS-353 P	SKD Sunrise	EP modifiziertes PP- Homopolymer, Pfropfung im Cataloyverfahren	Biegemodul = 83 MPa, MFI = 0,45, Tcr = 154 °C, Dichte = 0,88, Bruchspannung 10 MPa, Yieldspannung 6,2 MPa

Cataloy KS-021 P	SKD Sunrise	EP modifiziertes PP-Homopolymer, Pfropfung im Cataloyverfahren	Biegemodul = 228 MPa, MFI = 0,9, Tcr = 154 °C, Dichte = 0,89, Bruchspannung 12 MPa, Yieldspannung 6,9 MPa
Lupolex 18E FA	Basell	LLDPE	Dichte = 0,919, MFI = 0,5
Affinity PL 1840	Dow Chem.	VLDPE	Dichte = 0,909, MFI = 1
Exact 8201	Exxon	LLDPE (Metallocen)	Biegemodul = 26 MPa, MFI = 1,1, Tcr = 67 °C, Dichte = 0,88, Bruchspannung 20 MPa,
Epsyn 7506	Copolymer	EPDM-Kautschuk	
Adflex KS 359 P	Basell	Ethylenmodifiziertes Polypropylen-homopolymer	Biegemodul = 83 MPa, MFI = 12, Tcr = 154 °C, Dichte = 0,88, Bruchspannung 10 MPa, Yieldspannung 5,0 MPa
ESI DE 200	Dow	Ethylen-Styrol-Interpolymer	
Evaflex A 702	DuPont	EEA	EA = 19 %, MFI = 5
Evaflex P 1905	DuPont	EVA	VAc = 19 %, MFI = 5
Elvax 470	DuPont	EVA	VAc = 18 %, MFI = 0,7
Evatane 2805	Elf Atochem	EVA	VAc = 28 %, MFI = 5
Evatane 1005 VN4	Elf Atochem	EVA	VAc = 14 %, MFI = 0,7
Escorene UL 00119	Exxon	EVA	VAc = 19 %, MFI = 1
Escorene UL 02133	Exxon	EVA	VAc = 33 %, MFI = 21
Vinnapas B 100	Wacker	PVAc	VAc = 100 %
Tuftec M-1943	Asahi Chemical	Dien-Styrol-Elastomer	

Magnifin H 5	Martinswerk	Gefälltes Magnesiumhydroxid	$d_{50} = 1,35 \mu\text{m}$ , plättchenförmig, BET = $4 \text{ m}^2/\text{g}$ , > 99,8 % Magnesiumhydroxid, < 0,1 % Calciumcarbonat
Magnifin H 5 GV	Martinswerk	Gefälltes Magnesiumhydroxid	$d_{50} = 1,35 \mu\text{m}$ , plättchenförmig, BET = $4 \text{ m}^2/\text{g}$ , > 99,8 % Magnesiumhydroxid, < 0,1 % Calciumcarbonat, Polymercoating
Kisuma 5 A	Kisuma	Gefälltes Magnesiumhydroxid	$d_{50} = 1,0 \mu\text{m}$ , plättchenförmig
Brucit 15 $\mu$	Lehmann&Voss	Gemahlenes Magnesiumhydroxid,	$d_{50} = 4 \mu\text{m}$ , $d_{97} = 18 \mu\text{m}$ unregelmäßig kugelig, Gehalt an Calciumcarbonat 2,4 %, 0,5 % Stearinsäure
Securoc B 10	Incemin	Gemahlenes Magnesiumhydroxid	$d_{50} = 4 \mu\text{m}$ , $d_{97} = 18 \mu\text{m}$ (gesiebt), unregelmäßig kugelig, BET = $8 \text{ m}^2/\text{g}$ , 1,7 %, Calciumcarbonat, 94,3 % Magnesiumhydroxid, 0,3 % Fettsäure
Magshizu N-3 (Magseeds N-3)	Konoshima Chemical	Gefälltes Magnesiumhydroxid	$d_{50} = 1,1 \mu\text{m}$ , plättchenförmig, BET = $3 \text{ m}^2/\text{g}$ , 2,5 % Fettsäurecoating
Martinal 99200-08 (Martinal OL 104 G)	Martinswerk	Aluminiumhydroxid	$d_{50} = 1,8 \mu\text{m}$ , hexagonal plättchenförmig, BET = $4 \text{ m}^2/\text{g}$ , Polymercoating

Exolit AP 750	Clariant	Ammoniumpolyphosphat	
EDAP	Albright & Wilson	Ethylendiamin-phosphat	
Flamestab NOR 116	Ciba-Geigy	Sterisch gehindertes Amin (HAS)	
SH 3	Dow Chemical	Calciumcarbonat-Masterbatch	
DE 83 R	Great Lakes	Decabromdiphenyloxid	
Antimonoxid TMS	Great Lakes	Diantimontrioxid	
Flammruß 101	Degussa	Flammruß	pH = 7,5
Seast 3 H	Tokai Carbon		pH = 9,5
Carbon Black FEF	Shama Chemical	Furnaceruß	pH = 10
Petrothene PM 92049	Equistar	Rußmasterbatch aus Furnaceruß	pH = 9, 40 % Furnaceruß in Polyethylen
Novaexcel F-5	Rinkagaku/ Phosphorous Chemical	Roter Phosphor	
A 0750	Union Carbide	Aminosilan	Vernetzer
AMEO T	Hüls AG	Aminosilan	Vernetzer
Irganox 1010	Ciba-Geigy	Primäres Antioxidant	Sterisch gehindertes Phenol
Irganox PS 800	Ciba-Geigy	Sekundäres Antioxidant	Thiopropionsäureester
Irganox PS 802	Ciba-Geigy	Sekundäres Antioxidant	Thiopropionsäureester
Sumilizer TPM	Sumitomo	Sekundäres Antioxidant	Thiopropionsäureester
Sumilizer TPL-R	Sumitomo	Sekundäres Antioxidant	Thiopropionsäureester
Sumilizer TP-D	Sumitomo	Sekundäres Antioxidant	Thiopropionsäureester
Irgafos 168	Ciba-Geigy	Sekundäres Antioxidant	Phosphit
Irganox MD 1024	Ciba-Geigy	Metalldeaktivator	Schwermetallfänger
Primal PS 83D	Rohm & Haas	Acrylathaftklebmasse	Dispersionshaftkleber
Acronal DS 3458	BASF	Acrylathaftklebmasse	Schmelzhaftkleber
Rikidyne BDF 505	Vig te Qnos	Acrylathaftklebmasse	Lösungshaftkleber
JB 720	Johnson	Acrylathaftklebmasse	Dispersionshaftkleber
Airflex EAF 60	Air Products	EVA-Haftklebmasse	Dispersionshaftkleber
Desmodur Z 4470 MPA/X	Bayer	Isocyanat	Vernetzer

### Beispiel 1

5 Zur Herstellung des Trägerfilmes werden zunächst in einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder 100 phr Polymer A, 10 phr Vinnapas B 10, 165 phr Magnifin H 5 GV, 10 phr Flammruß 101, 0,8 phr Irganox 1010, 0,8 phr Irganox PS 802 und 0,3 phr Irgafos 168 compoundingiert. Das Magnifin wird zu je 1/3 in den Zonen 1, 3, und 5 zugegeben.

10 Die Compoundschmelze wird von der Düse des Extruders zu einem Walzwerk, von dort durch einen Strainer geführt und danach über ein Förderband in den Spalt eines Kalanders vom Typ „inverted L“ gespeist. Mit Hilfe der Kalandervalzen wird ein Film mit glatter Oberfläche in einer Breite von 1500 mm und einer Dicke von 0,08 mm (80 µm) ausgeformt und auf Thermofixierwalzen nachkristallisiert. Der Film wird eine Woche gelagert, auf der Beschichtungsanlage mit Walzen bei 60 °C zur Verbesserung der Planlage egalisiert und nach einer Coronabehandlung mit einem wässrigen Acrylathafkleber Primal PS 15 83 D mittels eines Rakels mit einem Auftragsgewicht von 24 g/m<sup>2</sup> aufgetragen. Die Trocknung der Kleberschicht erfolgt im Trockenkanal bei 70 °C, die fertige Wickelfolie wird zu Stangen mit 33 m Lauflänge auf 1-Zoll-Kern (25 mm) gewickelt. Das Schneiden erfolgt durch Abstechen der Stangen mittels feststehender Klinge mit nicht sehr spitzem Winkel (straight knife) in 29 mm breite Rollen. Wie auch bei den nachfolgenden Beispielen im Abstechschnitt wird ein Automat aus den in der Beschreibung der Erfindung aufgeführten Gründen eingesetzt.

25 Diese selbstklebende Wickelfolie zeigt trotz des hohen Füllstoffanteiles eine gute Flexibilität. Des weiteren werden auch ohne Zugabe eines sauerstoffhaltigen Polymers sehr gute Brandeigenschaften erreicht. Die Alterungsbeständigkeit und die Verträglichkeit mit PP- und PA-Kabeln und Polyamidrillrohr sind herausragend.

30

### Beispiel 2

Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 1 mit folgenden Änderungen:

Der Compound besteht aus 100 phr Polymer A, 125 phr Martinal OL 104 G, 15 phr Flammruß 101, 0,8 phr Irganox 1010, 0,1 phr Irganox PS 802, 0,1 phr Sumilizer TPM, 0,1

phr Sumilizer TPL-R, 0,1 phr Sumilizer TP-D, 0,3 phr Irgafos 168 und 1 phr Irganox MD 1024. Das Martinal wird zu je  $\frac{1}{2}$  in den Zonen 1 und 5 zugeben.

Die daraus hergestellte Trägerfolie wird einer einseitigen Flammvorbehandlung unterzogen und nach 10 Tagen Lagerung mit Acronal DS 3458 mittels eines Walzenauftragswerks bei 50 m/min beschichtet. Die Temperaturbelastung des Trägers wird durch eine gekühlte Gegendruckwalze reduziert. Der Masseauftrag beträgt ca. 35 g/m<sup>2</sup>. Eine geeignete Vernetzung wird in-line vor der Aufwicklung durch Bestrahlung mit einer UV-Anlage erreicht, die mit 6 Mitteldruck-Hg-Lampen à 120 W/cm ausgestattet ist. Die bestrahlte Bahn wird zu Stangen mit 33 m Lauflänge auf 1 1/4-Zoll-Kern (31 mm) gewickelt. Die Stangen werden zur Erhöhung der Abrollkraft 5 Stunden in einem Ofen bei 60 °C getempert. Das Schneiden erfolgt durch Abstechen der Stangen mittels feststehender Klinge (straight knife) in 25 mm breite Rollen.

Nach 3 Monaten Lagerung bei 23 °C ist aus der Folie kein Alterungsschutzmittel ausgeschwitzt. Folie aus dem Beispiel 1 weist im Vergleich einen leichten Belag auf, der nach analytischer Prüfung aus Irganox PS 802 besteht.

Diese Wickelfolie zeichnet eine noch höhere Flexibilität als die aus Beispiel 1 aus. Die Brandgeschwindigkeit ist für die Anwendung mehr als ausreichend. Die Folie weist eine leicht matte Oberfläche auf. Bei der Applikation sind zwei Finger im Kern unterzubringen, was die Anwendung gegenüber Beispiel 1 erleichtert.

### Beispiel 3

Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 1 mit folgenden Änderungen:

Der Compound besteht aus 80 phr Polymer A, 20 phr Evaflex A 702, 125 phr Securoc B 10, 0,2 phr Calciumcarbonat, 10 phr Flammruß 101, 0,8 phr Irganox 1010, 0,8 phr Irganox PS 802 und 0,3 phr Irgafos 168.

Die Folie wird coronabehandelt und auf diese Seite der Klebmasse Rikidyne BDF 505 (unter Zugabe von 1 Gew.-% Desmodur Z 4470 MPA/X auf 100 Gewichtsteile Klebmasse auf Trockengehalt berechnet) mit 23 g/m<sup>2</sup> aufgetragen. Der Kleber wird in einem Wärmekanal getrocknet und dabei chemisch vernetzt, am Ende des Trockners zu Jum-

bos gewickelt, nach 1 Woche auf nicht beschichteten Seite leicht coronabehandelt und dabei zu Stangen mit 25 m Lauflänge umgewickelt. Diese werden in einem Ofen 1 Stunde bei 100 °C gelagert. Das Schneiden erfolgt durch Abstechen der Stangen mittels rotierender leicht stumpfer Messer (round blade) in Rollen von 15 mm Breite.

5

Diese Wickelfolie weist ausgeglichene Eigenschaften aus zeigt eine leicht matte Oberfläche. Die Holding Power liegt über 2000 min (dann Messung abgebrochen). Die Bruchdehnung liegt 36 % niedriger als bei Proben mit Klingenschnitt. Die Abrollkraft liegt 25 % höher als bei Proben ohne Temperung.

10

#### Beispiel 4

Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 1 mit folgenden Änderungen:

- 15 Der Compound besteht aus 100 phr Polymer A, 125 phr Magnifin H 5 GV, 10 phr Flammruß 101, 2 phr Irganox 1010, 1,0 phr Irganox PS 802, 0,4 phr Irgafos 168.

20 Die Folie wird nach einer Woche Zwischenlagerung einseitig flammvorbehandelt und mit 30 g/m<sup>2</sup> (Trockenauftrag) Airflex EAF 60 beschichtet. Die Bahn wird mit einer IR-Lampe vorgetrocknet und in einem Kanal bei 100 °C endgetrocknet. Anschließend wird das Band zu Jumbos (Großrollen) gewickelt. In einem weiteren Arbeitsgang werden die Jumbos abgewickelt und die unbeschichtete Wickelfolieseite in einer Schneidmaschine einer schwachen Coronabehandlung zur Steigerung der Abrollkraft unterzogen und durch stumpfen Quetschschnitt (crush cutting, Trümmerschnitt) zu 33 m langen Rollen in 19 mm Breite auf 1 ½-Zoll-Kern (37 mm Innendurchmesser) verarbeitet. Die Bruchdehnung liegt 48 % niedriger als bei Proben mit Klingenschnitt. Die Abrollkraft liegt 60 % höher als bei Proben ohne Coronabehandlung. Bei der Applikation sind zwei Finger im Kern unterzubringen, was die Wicklung gegenüber Beispiel 1 erleichtert.

30

#### Beispiel 5

35 Der Compound wird einem Stiftextruder (Buss) ohne Ruß mit Unterwassergranulierung hergestellt. Nach dem Trocknen wird der Compound in einem Betonmischer mit dem Rußmasterbatch gemischt.



Die Trägerfolie wird auf einer Blasfolienextrusionsanlage mit nachfolgender Rezeptur hergestellt: 100 phr Polymer B, 125 phr Brucit 15 $\mu$ , 20 phr eines Compounds aus 50 Gew.-% Flammruß 101 und aus 50 Gew.-% Polyethylen, 0,8 phr Irganox 1076, 0,8 phr Irganox PS 800, 0,2 phr Ultrinox 626, 0,6 phr Naugard XL-1.

- 5 Der Folienschlauch wird geschlitzt und mit einem Dreieck zu einer flachen Bahn geöffnet und über eine Thermofixierstation geführt, einseitig coronabehandelt und eine Woche zur Nachkristallisation gelagert. Die Folie wird an der Beschichtungsanlage über 5 Vorwärmwalzen zu Egalisierung (Verbesserung der Planlage) geführt, ansonsten erfolgt die Beschichtung mit Haftkleber analog Beispiel 1, die Stangen werden 5 Stunden bei 65 C
- 10 getempert und analog Beispiel 1 geschnitten.

- Ohne Thermofixierung weist die Folie einen deutlichen Schrumpf (in der Breite 5 %, längs nicht gemessen) während des Trocknungsvorgangs auf. Die Planlage der frisch hergestellten Folie ist gut, sie wird gleich nach der Extrusion beschichtet, leider sind die Rollen
- 15 nach drei Wochen Lagerung beim 23 °C schon deutlich teleskopiert.

Dieses Problem ist auch durch Temperung der Stangen (10 Stunden bei 70 °C) nicht zu beseitigen.

- Danach wird die Folie vor der Beschichtung eine Woche gelagert, die Rollen sind nur
- 20 noch zu einem Teil telekopiert, allerdings ist die Planlage beim Beschichten so schlecht und der Klebstoffauftrag so ungleichmäßig, dass in der Anlage Vorwärmwalzen eingebaut worden sind.

- Die Folien zeichnet sich durch eine gute Hitzebeständigkeit, das heißt ohne Schmelzen und Versprödung, bei einer zusätzlichen Lagerung von 30 min bei 170 °C aus.

### Beispiel 6

- 30 Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 1 mit folgenden Änderungen:  
Die Folie enthält 80 phr Polymer C, 20 phr Escorene UL 00119, 130 phr Kisuma 5 A, 15 phr Flammruß 101, 0,8 phr Irganox 1010, 0,8 phr Irganox PS 802, 0,3 phr Irgafos 168.

- Dieser Trägerfilm wird auf der einen Seite coronabehandelt und eine Woche gelagert. Die
- 35 vorbehandelte Seite wird mit einer Haftvermittlerschicht aus Naturkautschuk, Cyclokaut-

- schuk und 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan (Lösungsmittel Toluol) von 0,6 g/m<sup>2</sup> beschichtet und getrocknet. Die Klebmassenbeschichtung wird direkt auf die Haftvermittlerschicht mittels Kommarakel mit einem Auftragsgewicht von 18 g/m<sup>2</sup> (bezogen auf Trockensubstanz) aufgetragen. Die Klebmasse besteht aus einer Lösung einer Natur-
- 5 kautschukklebemasse in n-Hexan mit einem Feststoffgehalt von 30 Gewichtsprozent. Diese besteht aus 50 Teilen Naturkautschuk, 10 Teilen Zinkoxid, 3 Teilen Kolophoniumharz, 6 Teilen Alkylphenolharz, 17 Teilen Terpenphenolharz, 12 Teilen Poly- $\beta$ -Pinenharz, 1 Teil Antioxidant Irganox 1076 und 2 Teilen mineralischem Öl. Die Trocknung des Nach-
- 10 striches erfolgt im Trockenkanal bei 100 °C. Die Folie wird unmittelbar dahinter in einem Verbundschneidautomaten mit einem Messerbalken mit scharfen Klingen in 19 mm Abstand zu Rollen auf Standardklebebandkernen (3 Zoll) geschnitten.
- Diese Wickelfolie zeichnet sich trotz hohen Füllstoffanteils durch eine sehr hohe Flexibi-
- 15 lität aus, die sich in einem geringen Kraftwert bei 1 %-Dehnung widerspiegelt. Diese Wickelfolie hat mechanische Eigenschaften ähnlich denen von Weich-PVC-Wickelbändern, wobei sie bezüglich Flammfestigkeit und die Wärmebeständigkeit sogar überlegen ist. Die Holding Power liegt bei 1500 min und die Abrollkraft bei 30 m/min (nicht 300 mm/min) beträgt 5,0 N/cm. Der Fogging-Wert liegt bei 62 % (vermutlich bedingt durch das Mineralöl des Klebstoffs). Die Rolle lässt sich aufgrund des großen Rollendurchmes-
- 20 sers nur schräg zwischen Wickelbrett und Kabelbaum durchziehen, wodurch Falten in der Wicklung entstehen.

## Eigenschaften der Beispiele

	<i>Beispiel 1</i>	<i>Beispiel 2</i>	<i>Beispiel 3</i>	<i>Beispiel 4</i>	<i>Beispiel 5</i>	<i>Beispiel 6</i>
Folienstärke [mm]	0,08	0,09	0,095	0,085	0,06	0,11
Klebkraft Stahl [N/cm]	2,8	3,1	2,3	1,9	2,8	3,0
Klebkraft auf eigener Rückseite [N/cm]	1,9	2,1	1,8	1,6	1,7	1,8
Abrollkraft [N/cm]	2,1	2,4	2,1	1,8	2,5	2,7
Reißkraft* [N/cm]	9,8	7,0	11,1	6,8	4,1	9,0
Reißdehnung* [%]	640	880	860	830	600	1044
Kraft bei 1 %-Dehnung [N/cm]	2,3	2,7	2,4	2,0	1,4	1,7
Kraft bei 100 %-Dehnung [N/cm]	5,4	8,6	9,3	5,1	3,2	5,3
Reißdehnung* nach 20d@ 136°C [%]	320	270	390	620	350	530
Reißdehnung* nach 3000h@105°C >100%	ja	ja	ja	ja	ja	ja
Wärmebeständigkeit 168h@140 °C	ja	ja	ja	ja	ja	ja
Hitzebeständigkeit 30 min@170 °C	ja	ja	ja	ja	ja	ja
Kompatibilität mit PE- und PP-Kabeln 3000h@105°C	keine Versprödung	keine Versprödung	keine Versprödung	keine Versprödung	keine Versprödung	keine Versprödung
Kompatibilität mit PE- und PP-Kabeln 2000h@125°C	keine Versprödung	Versprödung	keine Versprödung	keine Versprödung	Wickelfolie spröde	keine Versprödung
Handeinreißbarkeit	++	++	+	++	+++	--
LOI [%]	23,6	20,0	22,8	20,1	20,0	24,1
Brennrate FMVSS 302 [mm/min]	35	160	87	160	183	selbstverlöschend
Durchschlagsspannung [kV/100µm]	5	4	5	5	7	6
Fogging-Wert	97	93	94	99	93	62
Halogenfreiheit	ja	ja	ja	ja	ja	ja
Phosphorgehalt >0,5 phr	ja	ja	ja	ja	ja	ja

\* an mit Klingen geschnittenen Mustern

### Vergleichsbeispiel 1

Zur Beschichtung wird eine konventionelle Folie für Isolierband von Singapore Plastic Products Pte. unter der Bezeichnung F2104S eingesetzt. Die Folie enthält nach Herstellerangaben ca. 100 phr (parts per hundred resin) Suspensions-PVC mit dem K-Wert 63 bis 65, 43 phr DOP (Di-2-ethylhexylphthalat), 5 phr dreibasisches Bleisulfat (TLB, Stabilisator), 25 phr gemahlene Kreide (Bukit Batu Murah Malaysia mit Fettsäure-Coating), 1 phr Furnaceruß und 0,3 phr Stearinsäure (Gleitmittel). Die Nenndicke beträgt 100 µm und die Oberfläche ist glatt aber matt.

Auf der einen Seite wird der Primer Y01 von Four Pillars Enterprise/Taiwan aufgetragen (analytisch acrylatmodifizierter SBR-Kautschuk in Toluol) und darauf 23 g/m<sup>2</sup> des Klebstoffs IV9 von Four Pillars Enterprise/Taiwan (analytisch feststellbare Hauptkomponente: SBR und Naturkautschuk, Terpenharz und Alkylphenolharz in Toluol). Die Folie wird unmittelbar nach dem Trockner mit einem Messerbalken mit scharfen Klingen in 25 mm Abstand in einem Verbundschneidautomaten zu Rollen geschnitten.

Die Reißdehnung nach 3000 h bei 105 °C ist nicht messbar, da das Muster durch Weichmacherverdampfung in kleine Stücke zerfallen ist. Nach 3000 h bei 85 °C beträgt die Reißdehnung 150 %

### Vergleichsbeispiel 2

Das Beispiel 4 der EP 1 097 976 A1 wird nachgearbeitet.

Folgende Rohstoffe werden in einem Knetter compoundiert: 80 phr Cataloy KS-021 P, 20 phr Evaflex P 1905, 100 phr Magshizu N-3, 8 phr Norvaexcel F-5, 2 phr Seast 3H und granuliert, wobei die Mischzeit jedoch 2 min beträgt.

In einem Vorversuch stellt sich heraus, dass bei 4 min Mischzeit der Schmelzindex des Compounds um 30 % zunimmt (was an dem Fehlen eines Phosphitstabilisators liegen kann oder an dem stärkeren mechanisch Abbau aufgrund des extrem niedrigen Schmelzindex des Polypropylenpolymers). Obwohl der Füllstoff vorgetrocknet worden ist

und sich über dem Knetcompounder eine Abluftvorrichtung befindet, entsteht an der Anlage beim Kneten ein penetranter Phosphingeruch.

Die Trägerfolie wird anschließend mittels Extrusion wie in Beispiel 7 beschrieben (wobei  
5 alle drei Extruder mit dem selben Compound befüttert werden) über eine Schlitzdüse und Kühlwalze in einer Dicke von 0,20 mm hergestellt, wobei die Extruderdrehzahl reduziert wird, bis die Folie eine Geschwindigkeit von 2 m/min erreicht.

Bei einem Vorversuch kann die Geschwindigkeit von 30 m/min wie in Beispiel 7 nicht erreicht worden, da sich die Anlage wegen überhöhten Druckes abschaltet (zu hohe Viskosität).  
10

In einem weiteren Vorversuch wird die Folie mit 10 m/min gefertigt, die mechanischen Daten in Längs- und Querrichtung wiesen auf eine starke Längsorientierung, was sich beim Beschichten durch einen Schrumpf von 20 % in Laufrichtung bestätigt.

Daher wird der Versuch mit noch geringer Geschwindigkeit wiederholt, was zu einer  
15 technisch einwandfreien (einschließlich Stippenfreiheit), aber wirtschaftlich nicht tragbaren Folie führte.

Die Beschichtung erfolgt analog Beispiel 3 jedoch mit einem Klebstoffauftrag von 30 g/m<sup>2</sup> (dieser Kleber hat eine ähnliche Zusammensetzung wie die der Originalkleber des nach-  
20 gearbeiteten Patentbeispiels). Die Folie wird unmittelbar nach dem Trockner mit einem Messerbalken mit scharfen Klingen zu 25 mm breiten Streifen zerteilt und im Verbund zu Rollen gewickelt.

Das selbstklebende Wickelband zeichnet sich durch fehlende Flexibilität aus. Gegenüber  
25 Beispiel 5 beziehungsweise 6 liegt die Steifigkeit des Vergleichsbeispiels 2 um 4030 % beziehungsweise 19000 % höher.

Die Steifigkeit lässt sich bekanntermaßen aus der Dicke und der Kraft bei 1 %-Dehnung (proportional dem E-Modul) leicht berechnen. Das Muster weist aufgrund des Gehaltes an rotem Phosphor und der relativ hohen Dicke ein sehr gutes Brandverhalten aus (Hin-  
30 weis: Der LOI-Wert wurde an der 0,2 mm dicken Probe mit Klebstoff gemessen, der LOI von 30 % in der zitierten Patenschrift stammt jedoch von einem 3 mm starkem Prüfling ohne Klebstoff).

### Vergleichsbeispiel 2a

Die Durchschlagsspannung von 2 kV/100µm des Vergleichsbeispiels 2 ist für die Anwendung als Isolierband zu gering, um bei Dicken, die eine akzeptable Flexibilität ermöglichen, eine hinreichende absolute Durchschlagsspannung zu erreichen. Die geringe Bruchdehnung weist auf Inhomogenitäten, die zwar die Handeinreißbarkeit positiv, jedoch die Durchschlagsspannung negativ beeinflussen.

In einem ergänzenden Versuch 2a wird der Compound intensiver gemischt.

Hierdurch wird eine Verbesserung der Durchschlagsspannung auf 4 kV/100 µm erreicht, was jedoch mit einer Verschlechterung der Handeinreißbarkeit und Anhebung der Bruchdehnung auf 570 % einhergeht.

Durch Anwendung des erfindungsgemäßen Schneidverfahrens wäre die Handeinreißbarkeit vermutlich akzeptabel.

Die Beispiele der EP 1 097 976 A1 weisen eine Bruchdehnung in der Größenordnung von 300 % auf, was generell auf schlechte Durchmischung und damit niedrige Bruchdehnung und niedrige Durchschlagsspannungen hinweist.

### Vergleichsbeispiel 2b

Aufgrund der aufgetretenen technischen Probleme wird versucht, unter Bedingungen wie Beispiel 1 mit einem Kalandersprozess zu fertigen, nachdem vorher zufällig gefunden worden ist, dass ein niedriger Schmelzindex beim Polypropylenpolymer für den Kalandersprozess kein Problem darstellt, sondern im Gegenteil sogar eine fast zwingende Voraussetzung ist.

Da die Rezeptur des Beispiels 4 der EP 1 097 976 A1 von den mechanischen Eigenschaften her unzulänglich ist, wird die Rezeptur aus Versuch 1 verarbeitet: 80 phr Cataloy KS-353 P, 20 phr Evaflex A 702, 100 phr Magshizu N-4, 8 phr Norbaexcell F5, 2 phr Seast 3H.

Die Mischung klebt so stark an den Kalandervalzen, dass kein Folienmuster erzeugt werden kann. Daher werden erst 0,2 phr Stearinsäure als übliches Lubricant zugefügt und mangels Abhilfe zusätzlich noch 5 phr Baerostab UBZ 639 (gängiges Kalandersadditiv-Paket aus Stabilisator und Lubricant von Baerlocher), was das Verarbeitungsproblem auch nicht löst.

Die Ursache wird in dem hohen Gehalt an EEA-Polymer gesehen, da EEA und EVA eine hohe spezifische Adhäsion auf Chrom und Stahl aufweisen. Wie der Fachmann erkennt, wäre das Problem durch massive Erhöhung des Füllstoffgehaltes eventuell lösbar, da aber ein aus dem Compound hergestellter 0,2 mm dicker Preßling schon zu steif erscheint, hätte eine höher gefüllte Folie erst recht keine Aussicht auf ausreichende Flexibilität.

### Vergleichsbeispiel 3

Das Beispiel A der WO 97/05206 A1 wird nachgearbeitet.

Die Herstellung des Compounds wird nicht beschrieben. Die Komponenten werden daher auf einem Doppelschneckenlaborextruder von 50 cm Länge und einem L/D-Verhältnis von 1:10 gemischt: 9,59 phr Evatane 2805, 8,3 phr Attane SL 4100, 82,28 phr Evatane 1005 VN4, 74,3 phr Martinal 99200-08, 1,27 phr Irganox 1010, 0,71 phr AMEO T, 3,75 phr Masterbatch schwarz (hergestellt aus je 60 Gew.-% Polyethylen mit MFI = 50 und 40 Gew. % Furnace Seast 3 H), 0,6 phr Stearinsäure, 0,60 phr Luwax AL 3.

Der Compound wird granuliert, getrocknet und auf einer Laboranlage zu einer Schlauchfolie verblasen und beidseitig geschlitzt. Es wird versucht, die Folie nach Coronavorbehandlung mit Klebstoff analog Beispiel 1 zu beschichten, sie weist jedoch zu starken Schrumpf in Quer- und Längsrichtung auf, die Rollen sind nach 4 Wochen wegen zu hoher Abrollkraft kaum noch abwickelbar.

Daher folgt ein Versuch der Beschichtung mit einem unpolaren Kautschukleber wie in Beispiel 6, welcher aber an der Lösungsmittlempfindlichkeit der Folie scheitert. Da die angegebene Schrift eine Klebstoffbeschichtung nicht beschreibt, wohl aber anzustrebende klebtechnische Eigenschaften, wird die Folie im Scherenschnitt zwischen einem

Satz aus Paaren von je zwei rotierenden Messern zu 25 mm breiten Streifen zerschnitten und gewickelt.

Das selbstklebende Wickelband zeichnet sich durch eine gute Flexibilität und Flammwidrigkeit aus. Die Handeinreißbarkeit ist jedoch nicht ausreichend. Besonders nachteilig ist jedoch die geringe Wärmeformbeständigkeit, die zum Schmelzen des Klebebandes bei der Durchführung der Alterungsteste führt. Des weiteren führt das Wickelband zu einer erheblichen Verkürzung der Lebensdauer der Kabelisolierung durch Versprödung. Die hohe Schrumpfneigung ist durch den zu niedrigen Schmelzindex des Compounds bedingt. Auch bei höherem Schmelzindex der Rohstoffe sind Probleme zu erwarten, obwohl dadurch der Schrumpf deutlich geringer wird, denn eine Thermofixierung ist trotz des geringen Erweichungspunktes der Folie in der genannten Schrift nicht vorgesehen. Da das Produkt keine signifikante Abrollkraft aufweist, ist es kaum auf Drahtbündeln applizierbar. Der Fogging-Wert liegt bei 73 % (vermutlich bedingt durch das Paraffinwachs).

#### Vergleichsbeispiel 4

Das Beispiel 1 der EP 0 953 599 A1 wird nachgearbeitet.

Die Herstellung des Compounds wird wie beschrieben auf einem Einschneckenlabor-extruder gemischt: 85 phr Lupolex 18 E FA, 6 phr Escorene UL 00112, 9 phr Tuftec M-1943, 63 phr Magnifin H 5, 1,5 phr Magnesiumstearat, 11 phr Novaexcel F 5, 4 phr Carbon Black FEF, 0,2 phr Irganox 1010, 0,2 phr Tinuvin 622 LD, wobei eine deutliche Freisetzung von Phosphin zu riechen ist.

Die Folienherstellung erfolgt wie in Vergleichsbeispiel 3.

Die Folie weist jedoch eine große Zahl an Füllstoffstippen und kleinen Löchern auf und die Blase reißt während des Versuchs mehrfach ab. Die Durchschlagsspannung streut stark von 0 bis 3 kV/100  $\mu$ . Daher wird das Granulat zur weiteren Homogenisierung im Extruder erneut aufgeschmolzen und granuliert. Der jetzt erhaltene Compound weist nur noch eine geringe Anzahl an Stippen auf. Beschichtung und Schneiden erfolgt analog Beispiel 1.



Das selbstklebende Wickelband zeichnet sich auf Grund der Verwendung von rotem Phosphor durch sehr gute Flammfestigkeit aus. Da das Produkt keine Abrollkraft aufweist, ist es kaum auf Drahtbündeln applizierbar. Die Wärmestandsbeständigkeit ist wegen des niedrigen Schmelzpunktes unzureichend.

5

#### Vergleichsbeispiel 5

Das Beispiel 1 wird wiederholt, wobei der Gehalt an Magnifin auf 100 phr abgesenkt wird.

10

#### Vergleichsbeispiel 6

Das Beispiel 1 der US 5,498,476 A1 wird nachgearbeitet.

15

Folgende Mischung wird in einem Brabender-Plastographen (Mischzeit 5 min.) hergestellt: 80 phr Elvax 470, 20 phr Epsyn 7506, 50 phr EDAP, 0,15 phr A 0750, 0,15 phr Irganox 1010.

20 Der Compound wird in einer beheizten Presse zwischen zwei Blättern silikonisierter Polyesterfolie zu 0,2 mm dicken Prüflingen gepresst, welche in 25 mm breite und 25 cm langen Streifen geschnitten und auf einem Kern zu einer kleinen Rolle aufgewickelt werden. Eine Beschichtung mit Klebstoff erfolgt gemäß der Schrift nicht.

25 Diese Wickelfolie weist weder eine annehmbare Flexibilität noch Beständigkeit gegen Schmelzen auf. Da das Produkt keine Abrollkraft aufweist, ist es kaum auf Drahtbündeln applizierbar. Sie ist schwer handeinreißbar. Die Durchschlagsspannung liegt relativ hoch, da Mischung offensichtlich sehr homogen ist, der Brabendermischer mischt sehr intensiv und auch das Aminosilan könnte einen positiven Beitrag leisten, wofür die Kraft-Dehnungs-Kurven der zitierten Patentschrift sprechen.

30

#### Vergleichsbeispiel 7

35 Das Beispiel 1 der WO 00/71634 A1 wird nachgearbeitet.

Folgende Mischung wird in einem Kneteter hergestellt: 80,8 phr ESI DE 200, 19,2 phr Adflex KS 359 P, 30,4 phr Calciumcarbonat-Masterbatch SH3, 4,9 phr Petrothen PM 92049, 8,8 phr Antimonoxid TMS und 17,6 phr DE 83-R.

- 5 Der Compound wird auf einer Cast-Laboranlage zu Flachfolie verarbeitet, Corona vorbe-handelt, 20 g/m<sup>2</sup> JB 720 beschichtet, auf Stangen mit 3-Zoll-Kern gewickelt und durch Abstechen mit feststehender Klinge (Vorschub von Hand) geschnitten.

- 10 Dieses Wickelband zeichnet sich durch PVC-ähnliches mechanisches Verhalten aus, dass heißt hohe Flexibilität und gute Handeinreißbarkeit. Nachteilig ist der Einsatz von bromhaltigen Flammschutzmitteln. Des weiteren ist die Wärmeformbeständigkeit bei Temperaturen oberhalb von 95 °C gering, so dass die Folie bei den Alterung- und Ver-träglichkeitstesten schmilzt.

## Eigenschaften der Vergleichsbeispiele

	Ver- gleichs- beispiel 1	Ver- gleichs- beispiel 2	Ver- gleichs- beispiel 3	Ver- gleichs- beispiel 4	Ver- gleichs- beispiel 5	Ver- gleichs- beispiel 6	Ver- gleichs- beispiel 7
Folliendicke [mm]	0,08	0,20	0,15	0,20	0,08	0,20	0,125
Klebkraft Stahl [N/cm]	1,8	3,3	2,0	1,9	2,6	2,2	2,3
Klebkraft auf eigener Rückseite [N/cm]	1,6	1,5	1,8	1,4	1,5	1,6	1,2
Abrollkraft [N/cm]	2,0	1,8	1,9	1,7	1,9	2,1	1,5
Reißkraft* [N/cm]	15	10,9	22,3	44,0	14,2	16,1	22,5
Reißdehnung* [%]	150	370	92	720	870	720	550
Kraft bei 1 %-Dehnung [N/cm]	1,0	11,4	4,3	5,9	1,4	3,5	0,46
Kraft bei 100 %-Dehnung [N/cm]	14,0	9,2	—	19,8	6,8	9,1	6,3
Reißdehnung* nach 20d@136°C [%]	versprödet	versprödet	geschmolzen	geschmolzen	420	geschmolzen	geschmolzen
Reißdehnung* nach 3000h@105°C >100%	versprödet	versprödet	ja	ja	nicht versprödet	versprödet	versprödet
Kompatibilität mit PE- und PP-Kabeln 3000h@105°C	nein	PE ja PP nein	Kabel versprödet	Tape brüchig	ja	nein	Tape brüchig
Wärmebeständigkeit 168h@140 °C	nein	ja	nein	nein	ja	nein	nein
Hitzebeständigkeit 30 min@170 °C	nein	ja	nein	nein	ja	nein	nein
Kompatibilität mit PE- und PP-Kabeln 2000h@125°C	nein	nein	Tape geschmolzen	Tape geschmolzen	ja	nein	Tape geschmolzen
Handeinreißbarkeit	+++	—	-	—	—	+	+
LOI [%]	21,4	27,1	19,3	28,3	19,2	17,9	32,6
Brennrate nach FMVSS 302 [mm/min]	324	selbstverlöschend	463	selbstverlöschend	240	213	selbstverlöschend
Durchschlagsspannung [kV/100µm]	4	2	3	3	6	4	4
Fogging-Wert	29	66	73	63	98	53	73
Halogenfrei	nein	ja	ja	ja	ja	ja	nein
Phosphorgehalt <0,5 phr	ja	nein	ja	nein	ja	nein	ja

\*an mit Klingen geschnittenen Mustern

**Patentansprüche**

1. Halogenfreie phosphorfreie flammwidrige Wickelfolie aus Polyolefin, enthaltend Ruß und Metallhydroxid, wobei die Wickelfolie eine Brandgeschwindigkeit nach FMVSS 302 bei waagerechter Probe unter 200 mm/min, vorzugsweise unter 100 mm/min aufweist und insbesondere unter den in der FMVSS 302 genannten Prüfbedingungen selbstverlöschend ist.
2. Wickelfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallhydroxid Aluminiumhydroxid, vorzugsweise Magnesiumhydroxid ist.
3. Wickelfolie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Metallhydroxid mehr als 120 phr, vorzugsweise mehr als 150 phr beträgt.
4. Wickelfolie nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil Ruß mindestens 5 phr, vorzugsweise mindestens 10 phr beträgt, wobei der Ruß bevorzugt einen pH-Wert von 6 bis 8 aufweist.
5. Wickelfolie nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Wickelfolie mindestens ein Polypropylen mit einem Biegemodul von weniger als 900 MPa, bevorzugt von 500 oder weniger und besonders bevorzugt von 80 MPa oder weniger, und/oder einem Kristallitschmelzpunkt zwischen 120 °C und 166 °C, bevorzugt unter 148 °C, besonders vorzugsweise unter 145 °C, enthält.
6. Wickelfolie nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  
die Dicke der Wickelfolie 30 bis 180 µm, besonders 50 bis 150 µm, ganz insbesondere 55 bis 100 µm beträgt,  
die Kraft in Laufrichtung bei 1 %-Dehnung einen Wert von 0,6 bis 5 N/cm, besonders 1 bis 3 N/cm,  
die Kraft bei 100 %-Dehnung einen Wert von 2 bis 20 N/cm, besonders 3 bis 10 N/cm aufweist und/oder  
der Kristallitschmelzpunkt des Polypropylencopolymers kleiner als 166 °C ist.

7. Wickelfolie nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Wickelfolie neben dem bevorzugten Polypropylenpolymer Ethylen-Propylen-Copolymere aus den Klassen der EPM und EPDM vorhanden sind.
- 5 8. Wickelfolie nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Wickelfolie
- ein- oder beidseitig, insbesondere einseitig, eine Kleberschicht, die vorzugsweise auf der Basis von Polyisopren, Ethylenvinylacetatcopolymer und/oder Polyacrylat ist, und gegebenenfalls eine Primerschicht zwischen Folie und Kleberschicht aufweist,
- 10 wobei die Menge der Kleberschicht jeweils 10 bis 40 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 18 bis 28 g/m<sup>2</sup> beträgt,
- die Klebkraft auf Stahl 1,5 bis 3 N/cm,
- die Abrollkraft 1,2 bis 6,0 N/cm bei 300 mm/min Abrollgeschwindigkeit, bevorzugt 1,6 bis 4,0 N/cm, besonders bevorzugt 1,8 bis 2,5 N/cm, und/oder
- 15 die Holding Power mehr als 150 min beträgt.
9. Wickelfolie nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Wickelfolie eine lösungsmittelfreie Haftklebmasse aufweist, welche durch Coextrusion, Schmelzbeschichtung oder Dispersionsbeschichtung erzeugt
- 20 wird, bevorzugt einen Dispersionshaftkleber und insbesondere einen solchen auf Polyacrylat-Basis, wobei diese Klebmasse vermittels einer Flamm- oder Coronavorbehandlung oder einer Haftvermittlerschicht, welche durch Coextrusion oder Beschichtung aufgebracht wird, mit der Oberfläche der Trägerfolie verbunden ist.
- 25 10. Wickelfolie nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Oxygen-Index (LOI) über 20, bevorzugt über 23 und besonders bevorzugt über 27 % liegt.
- 30 11. Verwendung einer Wickelfolie nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche zum Bündeln, Schützen, Kennzeichnen, Isolieren oder Abdichten von Lüftungsrohren oder Drähten oder Kabeln und zum Ummanteln von Kabelsätzen in Fahrzeugen oder Feldspulen für Bildröhren.

### **Zusammenfassung**

- Halogenfreie phosphorfreie flammwidrige Wickelfolie aus Polyolefin, enthaltend Ruß und Metallhydroxid, wobei die Wickelfolie eine Brandgeschwindigkeit nach FMVSS 302 bei
- 5 waagerechter Probe unter 200 mm/min, vorzugsweise unter 100 mm/min aufweist und insbesondere unter den in der FMVSS 302 genannten Prüfbedingungen selbstverlöschend ist.